

**ÜBER DAS WACHSTUM VON RUBINEN BEI DER
KRISTALLZUCHT
NACH DEM VERNEUIL-VERFAHREN**

Untersuchung thermodynamischer und wachstumskinetischer
Vorgänge und Bestimmung der Schmelzfilmdicke
bei der Rubinsynthese nach Verneuil

Claus Peter Ernst

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555626_0024

ÜBER DAS WACHSTUM VON RUBINEN BEI DER
KRISTALLZUCHT NACH DEM VERNEUIL-VERFAHREN

Untersuchung thermodynamischer
und wachstumskinetischer Vorgänge
und Bestimmung der Schmelzfilmdicke
bei der Rubinsynthese nach Verneuil



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Claus Peter Ernst
Liebstadt



1. Berichterstattung: Prof. Dr. J. Brandmüller
 2. Berichterstattung: Dr. rer. nat. J. Nickl
- Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 1977

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
DAS VERNEUIL-VERFAHREN	5
I. DIE THERMODYNAMIK UND DIE WACHSTUMSKINETIK BEI DER KRISTALLISATION	8
1. Die Thermodynamik der Kristallzucht aus der Schmelze	8
2. Das Wachstumsverhalten während der Phasenumwandlung	11
3. Die kontrollierte Phasenumwandlung bei der Züchtung eines Einkristalles aus seiner Schmelze	13
II. TEMPERATURFELD UND KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT BEI DER RUBINSYNTHESE NACH DEM VERNEUIL-VERFAHREN	21
1. Das Temperaturfeld bei konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit	22
2. Das Temperaturfeld bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren	29
3. Die Kristallisationsgeschwindigkeit bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren	48
4. Die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Züchtungsbedingungen bei der Rubinzucht nach Verneuil	54
5. Die Unterkühlung der Schmelze während der Kristallisation	60

III. DER SCHMELZFILM BEI DER RUBINSYNTHESE NACH DEM VERNEUIL-VERFAHREN	66
1. Frühere Bestimmungen der Schmelzfilmdicke	67
2. Grundlagen der Dickenbestimmung des Schmelzfilmes	70
3. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung	73
4. Ergebnisse der Dickenbestimmung des Schmelzfilmes	76
5. Folgerungen für das Kristallisationsverhalten und das Züchtungsverhalten beim Verneuil-Verfahren	80
ZUSAMMENFASSUNG	87
LITERATURVERZEICHNIS	92
ABBILDUNGEN UND TABELLEN	95

EINLEITUNG

Die im letzten Jahrzehnt durchgeführten Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der Festkörper, insbesondere die, welche den Einkristallen zu eigen sind, und ihre Anwendung in vielen Bereichen der Physik und der Technik, wie zum Beispiel in der Quantenelektronik, der Optik und der Halbleitertechnik, führten zu wachsenden Anforderungen an die Güte der realen Kristalle. Um diesen gestiegenen Qualitätsanforderungen gerecht zu werden, ist es notwendig, die Methoden der Kristallsynthese zu verbessern und auch neue Züchtungsverfahren zu entwickeln. Die ideale und reale Güte der Kristalle läßt sich für den Kristallzüchter in den von Laudise (1) vorgeschlagenen 'primären Eigenschaften der Kristalle' darstellen. Diese sind:

1. die Struktur:

Raumgruppe, Position der Atome

2. die Reinheit:

- a) Natur der Verunreinigungen bzw. Dotierungen und ihre Konzentration
- b) Lage der Verunreinigungen bzw. Dotierungen (substitutionell, interstitiell, in Fremdphase)
- c) Wertigkeit der Verunreinigungen bzw. Dotierungen
- d) Homogenität der Verteilung von Verunreinigungen bzw. Dotierungen

3. die Natur der Hauptphase:

- a) Stöchiometrie und ihre Homogenität
- b) Valenzen der Komponenten der Hauptphase

4. die Perfektion (Kristalldefekte)

- a) Kleinwinkelkorngrenzen
- b) Versetzungen
- c) Fehlstellen

5. die Natur der Oberfläche des Kristalles:

Wachstumsform, ihre Größe und ihre Homogenität

Betrachtet man die geforderte und die erreichbare Güte der Kristalle, definiert in primären Eigenschaften, und berücksichtigt das unterschiedliche Wachstumsverhalten, selbst bei Kristallen mit ähnlicher Struktur, wird verständlich, daß Verbesserungen und Neuentwicklungen von Züchtungsverfahren zunächst immer zur Synthese eines bestimmten Kristalles durchgeführt werden und daß deren Anwendung und deren Ergebnisse nicht immer direkt auf den Züchtungsvorgang bei anderen Kristallen - auch bei denen, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt werden können, - übertragbar sind. Diese Vielfalt der Züchtungsvorgänge und die Verschiedenartigkeit der Züchtungsverfahren zwingt die Kristallzüchter zu entsprechenden Spezialisierungen. Diese Entwicklung in der Kristallzucht behindert die Berücksichtigung der theoretischen Untersuchungen des Kristallwachstums bei der Weiterentwicklung von Züchtungsverfahren, da vom experimentellen Standpunkt die Folgerungen aus der Thermodynamik und der Wachstumskinetik nur wenig Hilfe der Kristallzucht zu geben scheinen. Theoretische Aussagen werden deshalb häufig erst zur Interpretation der Züchtungsergebnisse angeführt.

In dieser Arbeit soll versucht werden, das Wachstumsverhalten von Kristallen und ihre daraus resultierenden Inhomogenitäten von primären Kristalleigenschaften, insbesondere Schwankungen der Dislokationsdichte und der Konzentration von Verunreinigungen bzw. Dotierungen, mit Hilfe des thermodynamischen Verhaltens eines Stoffes während der Phasenumwandlung durch Wärmeübertragung zu erklären. Dieses Verhalten während der Phasenumwandlung wird auf die Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren angewendet, wobei neben den Ursachen für das Entstehen von periodischen Inhomogenitäten (Anwachsstreifen) im Rubin auch die Möglichkeiten und Grenzen einer Verbesserung des Wachstumsverhaltens bei diesem Verfahren diskutiert wird.

Untersucht man auf diese Weise die Rubinsynthese nach Verneuil und die Eigenschaften der Verneuil-Rubine, müssen die Merkmale des Züchtungsverfahrens berücksichtigt werden. Während der Weiterentwicklung des Verneuil-Verfahrens war es zunächst naheliegend, den Schmelzvorgang des Kristallpulvers in der Knallgasflamme (2) und die Temperaturverteilung in der Rubinbirne während des Züchtens (3) zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ermöglichten die Formulierung züchtungstechnischer Bedingungen, zum Beispiel für die Pulverpräparation, die Pulverzufuhr und die Ofenisolation, zur Verbesserung der Rubinsynthese nach Verneuil. Die Realisierung dieser Bedingungen wurde unter anderen in den von Seifert (4) entwickelten Ziehanlagen durchgeführt. Dabei wurde der Schmelzfilm auf der Rubinbirne nur wenig beachtet, da viele Inhomogenitäten in den Rubinbirnen, zum Beispiel makroskopische Versetzungen und Änderungen der makroskopischen Chromionen-(=Dotierungs-)Konzentration (Bänderung), auch ohne die Eigenschaften des Schmelzfilmes erklärt werden können. Erst die Verfeinerung des Züchtungsverfahrens und der Vergleich von Verneuil-Rubinen mit solchen anderer Züchtungsverfahren, wie des Czochralski-Verfahrens - einer Tiegelziehtechnik - , führten zu Fragestellungen (Ursachen für die periodische Änderung der Versetzungsdichte und der Konzentration des Dotierungsstoffes), die ohne die Berücksichtigung der Eigenschaften des Schmelzfilmes auf der wachsenden Rubinbirne nicht mehr beantwortet werden können. Für die periodischen Inhomogenitäten der Kristalleigenschaften und auch für die zu beobachtende wachsende Empfindlichkeit des Wachstumsverhaltens bei der Verbesserung des Temperaturfeldes im Ziehofen gegenüber Unregelmäßigkeiten der Züchtungsparameter, wie der Pulverzufuhr, der Gaszufuhr und der Senkgeschwindigkeit, ist offensichtlich die unmittelbare Umgebung der Phasengrenze und damit auch der Schmelzfilm von Bedeutung.

Dabei interessiert zunächst die Dicke des Schmelzfilmes und ihr Verhalten bei verschiedenen Züchtungsbedingungen. In der Literatur (3),(5),(6) findet man über die Dicke des Schmelzfilmes sehr unterschiedliche Werte angegeben. Deshalb wurde in einer Versuchsreihe die Schmelzfilmdicke bestimmt und ihr Verhalten untersucht. Mit dieser experimentellen Bestimmung der Schmelzfilmdicke soll zum einen die Anwendbarkeit des entwickelten Wachstumsverhaltens auf die Rubinsynthese nach Verneuil geprüft werden und zum anderen die Ursachen für Inhomogenitäten der Wachstumsform (Dickeschwankungen der Schmelzbirne) erklärt werden.

DAS VERNEUIL-VERFAHREN

Da die in dieser Arbeit dargestellten theoretischen Betrachtungen und experimentellen Untersuchungen zum Verständnis der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren beitragen sollen, seien zunächst die Züchtungsmethode und die verwendete Apparatur kurz beschrieben.

Das im Prinzip von A. Verneuil (7) um 1900 entwickelte Verfahren zur Rubinsynthese besteht darin, sehr feines Kristallpulver (Al_2O_3 , dotiert mit Cr_2O_3) in einer senkrecht nach unten gerichteten Knallgasflamme aufzuschmelzen (Schmelzpunkt: 2050°C) und auf einem Keimkristall wieder erstarren zu lassen. Sind die zugeführte Pulvermenge, die Temperatur der Knallgasflamme und der Abstand zwischen der Knallgasflamme und der Schmelzkappe des Keimkristalles geeignet aufeinander abgestimmt, läßt sich durch Absenken des Kristalles entsprechend der Kristallisationsgeschwindigkeit eine monokristalline Rubinbirne 'ziehen'. Dieses heute noch angewandte Verfahren zur Rubinsynthese wird in der in Abbildung 1 schematisch dargestellten Anlage realisiert. Für die experimentellen Untersuchungen wurden solche Anlagen benutzt.

Die Grundkonzeption dieser Anlage wurde von Seifert (4) entwickelt. Aus einem unten mit einem Sieb verschlossenen Pulverbehälter wird mit Hilfe eines Klopfers Kristallpulver auf ein elektromagnetisch angetriebenes Schwingsieb geschüttet. Das Festrütteln des Pulvers auf dem Schwingsieb verhindert eine Lichtschranke, welche die aufgeschüttete Pulvermenge begrenzt. Dadurch wird auch der durch das Schwingsieb erzeugte kontinuierliche Pulverstrom in seiner Durchflußmenge stabilisiert. Im Fallrohr wird der Pulverstrom mit dem Sauerstoff in den

Brennerkopf transportiert. Dort wird das Pulver in der Knallgasflamme geschmolzen. In Form feiner Tröpfchen regnet es dann auf die Schmelzkappe der Rubinbirne. Der Rubin wächst in einem Keramikofen, während er kontrolliert abgesenkt wird, um die Schmelzkappe immer an der günstigsten Stelle unter der Knallgasflamme zu halten. Zur Beobachtung des wachsenden Kristalles und zur Steuerung der Senkgeschwindigkeit ist eine Beobachtungsoptik auf dem wassergekühlten Brennerkopf montiert. Die schräge Anordnung der Beobachtungseinrichtung ermöglicht es, sowohl die Schmelzkappe als auch die Form der Rubinbirne zu beobachten. Zur Regelung der Senkgeschwindigkeit wird der Rand der Schmelzkappe auf einen Photowiderstand projiziert, der über ein Relais den Senkmotor steuert. Die Gaszufuhr wird mit Feinregulierventile eingestellt und über den Gasdruck konstant gehalten. Als Brennergase werden nachgereinigter Wasserstoff und Sauerstoff verwendet, so daß ein unkontrolliertes Schwanken der Wärmetönung der eingestellten Knallgasflamme durch ungleichmäßigen Wassergehalt der Gase vermieden wird. Je nach dem Durchmesser der Rubinbirnen ergibt sich auf Grund der trockenen Gase und der gleichmäßigen Pulverzufuhr ein Wasserstoffverbrauch von etwa 1100 l/h bis 1300 l/h und ein Sauerstoffverbrauch von etwa 300 l/h bis 450 l/h . Die auf dem Brennerkopf angeordnete Beobachtungseinrichtung erlaubt es, Ziehöfen ohne seitliche Beobachtungsfenster und damit auch handelsübliche, elektrisch geheizte Rohrófen als sogenannte 'Afterheater' zu verwenden. Dadurch kann im Ofen ein symmetrisches und den Erfordernissen der Rubin-zucht entsprechendes Temperaturfeld sehr einfach erzeugt werden. Durch die Stabilisierung und die wachstumsabhängige Regelung der Züchtungsparameter wird eine sehr gleichmäßige und nahezu störungsfreie Kristallzucht

erreicht (es konnten Rubinbirnen gezüchtet werden, deren Durchmesser auf der gesamten Stablänge nur wenige zehntel Millimeter schwankte). Mit den verwendeten Ziehöfen konnten homogene Rubinbirnen bis zu einer Länge von 350 mm und bis zu einem Durchmesser von 30 mm gezüchtet werden. Die Ziehgeschwindigkeit lag zwischen 10 mm/h und 18 mm/h. Als Ausgangsmaterial wurde Pulver der Firma SADEM, CH Fribourg, verwendet. Es hatte einen Chromoxid-Gehalt von 1000 ppm und wurde keiner weiteren Aufbereitung unterzogen. Die Rubinzucht wurde in der von Seifert (8) beschriebenen Weise durchgeführt.

I. DIE THERMODYNAMIK UND DIE WACHSTUMSKINETIK BEI DER KRISTALLISATION

1. Die Thermodynamik der Kristallzucht aus der Schmelze

Bei der Kristallzucht aus der Schmelze wird ein Stoff von seiner flüssigen Phase in seine geordnete feste Phase durch Wärmeübertragung übergeführt. Dies geschieht bei einem chemisch reinen Stoff bei konstanter Kristallisationstemperatur T_F , die gleich der Schmelztemperatur ist, unter Abgabe der latenten Phasenübergangswärme, der Kristallisationswärme. Die spezifische Kristallisationswärme L (Wärmemenge/Masseneinheit) ist eine stoffspezifische Konstante. Bei diesem Phasenübergang erster Art ändern sich sprunghaft die innere Energie und die Dichte des Systems. Da die Dichte eines Stoffes mit seinem Volumen, eine der drei thermodynamischen Zustandsgrößen (Druck, Volumen und Temperatur), verknüpft ist und die innere Energie eine thermodynamische Zustandsfunktion ist, kann die Phasenumwandlung und damit auch die Kristallzucht eines Stoffes mittels der Zustandsgleichungen der Thermodynamik beschrieben werden:

$$L = u_l - u_s + p (v_l - v_s) \quad (1)$$

u_l und u_s sind die innere Energie des Stoffes pro Masseneinheit in der flüssigen (Index: l) bzw. der kristallinen (Index: s) Phase, v_l und v_s die entsprechenden spezifischen Volumina und p der konstante Druck beim Phasenübergang erster Art. Gleichung (1) gibt die spezifische Wärmemenge an, die bei konstanter Temperatur T_F frei wird, wenn ein Stoff kristallisiert.

Die Beziehung zwischen dem Druck p , der Temperatur T_F und der spezifischen Kristallisationswärme L bei der Phasenumwandlung kann aus den Zustandsgleichungen abgeleitet werden:

Man betrachte ein Einstoff-Zweiphasen-System, Festkörper (Kristall) und Flüssigkeit (Schmelze), in dem während des zu betrachtenden Prozesses keine chemischen Reaktionen stattfinden. Es sei wiederum L die spezifische Phasenübergangswärme bei der Temperatur T_F , p der T_F zugeordnete Umwandlungsdruck und v_l und v_s die spezifischen Volumina des umwandlungsbereiten Stoffes. Der Anteil der Schmelze im System sei $m^+ = m_l / (m_l + m_s)$ und h_s die spezifische Enthalpie der kristallinen Phase am Umwandlungspunkt. Dann können thermisches und kalorisches Zustandsverhalten im Phasenumwandlungsgebiet durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$v = (1 - m^+) \cdot v_s(T_F) + m^+ \cdot v_l(T_F) \quad (2)$$

$$h = h_s(T_F) + m^+ \cdot L(T_F) \quad (3)$$

Mit Gleichung (2) wird der thermische und mit Gleichung (3) der kalorische Zustand des Systems erfaßt.

Die Änderung der spezifischen Enthalpie des Stoffes beim Phasenübergang kann folgendermaßen formuliert werden:

$$dh = \left(\frac{dh_s}{dT} + m^+ \cdot \frac{dL}{dT} \right) dT + L \cdot dm^+ \quad (4)$$

und die Entropieänderung:

$$ds = \frac{dh - v dp}{T} \quad (5)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2) und (4) in Gleichung (5) erhält man für die Entropieänderung:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{dh_s}{dT} + m^+ \frac{dL}{dT} \right) dT + L dm^+ - \left((1-m^+) v_s + m^+ v_l \right) \frac{dp}{dT} dT \right] \\ &= \frac{\frac{dh_s}{dT} + m^+ \frac{dL}{dT} - \left[(1-m^+) v_s + m^+ v_l \right] \frac{dp}{dT}}{T} dT + \frac{L}{T} dm^+ \quad (6) \end{aligned}$$

Da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, gilt:

$$ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial m^+} dm^+ \quad (7)$$

In den Gleichungen (6) und (7) können die Koeffizienten von dT und dm^+ identifiziert werden, wenn man beachtet, daß

$$\frac{\partial}{\partial m^+} \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial s}{\partial m^+} \quad \text{ist.}$$

Die Ausführung der Differentiation liefert dann:

$$\frac{1}{T} \left[\frac{dL}{dT} - (v_l - v_s) \frac{dp}{dT} \right] = \frac{1}{T} \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T^2}$$

Daraus folgt:

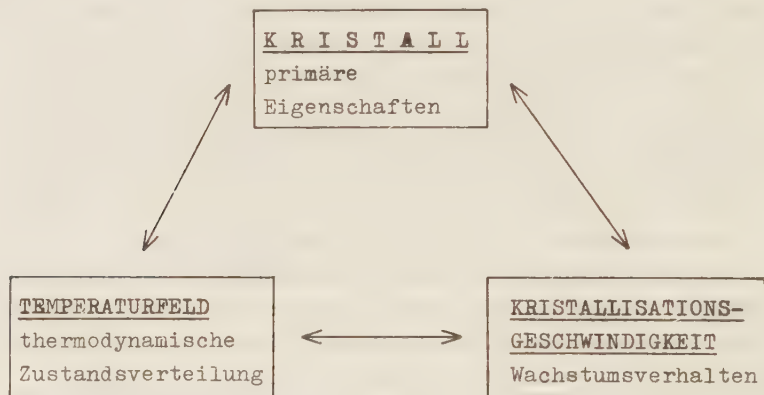
$$\frac{v_l - v_s}{T} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T^2} \quad \text{bzw.} \quad L = (v_l - v_s) T_F \frac{dp}{dT} \quad (8)$$

Dies ist die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung, welche thermodynamisch die Phasenumwandlung beschreibt und dabei die Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes berücksichtigt.

2. Das Wachstumsverhalten während der Phasenumwandlung

Wie im Abschnitt I.1. gezeigt, erklärt die Thermodynamik die Zustandsänderung im Phasenumwandlungsgebiet. Die Zustandsgleichungen erfassen jedoch nur die Zustandsänderung unabhängig davon, wie und in welchem Zeitraum die Phasenumwandlung geschieht. Wird zum Beispiel die Schmelze eines Stoffes in eine Umgebung gebracht, deren Temperatur niedriger ist als die der Schmelze, so wird Wärme in diese Umgebung transportiert, bis sich im gesamten System die Temperatur nicht mehr ändert. Liegt diese Gleichgewichtstemperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur T_F des Stoffes in diesem System, dann hat während des Temperatúrausgleichs eine Phasenumwandlung des Stoffes stattgefunden. Der Stoff hat eine Zustandsänderung mit einer Phasenänderung erfahren, die mit den angegebenen Zustandsgleichungen beschrieben werden kann. Mit welcher Geschwindigkeit die Phasenumwandlung erfolgt und welche primären Kristalleigenschaften im Festkörper (gemeint sind hier wie auch im folgenden immer die Defekte und Inhomogenitäten des Kristalles) während der Phasenumwandlung des Stoffes sich ausgebildet haben, kann allein mit den Zustandsgleichungen nicht vorhergesagt werden. Diese Wachstumsphänomene werden in diesem System mit den Wärmeübertragungsgleichungen erfaßt (Kristallisationsgeschwindigkeit) und in der Wachstumskinetik beschrieben (Kristalleigenschaften), die sich mit den Gesetzmäßigkeiten des Kristallwachstums eines Stoffes beschäftigen. Die Wachstumskinetik beschreibt bei der Phasenumwandlung durch Wärmeübertragung für ein vorgegebenes Temperaturfeld in einem Phasenumwandlungsgebiet die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Gitterpunktes des wachsenden Kristalles an seiner Phasengrenze mit einem ausgezeichneten Teilchen aus der Schmelze.

Aus diesen Gesetzmäßigkeiten kann auf die primären Eigenschaften des Kristalles geschlossen werden. Es werden somit einem Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet eine Kristallisationsgeschwindigkeit und die primären Eigenschaften eines Kristalles zugeordnet. Da das Temperaturfeld (neben Druck und Volumen) die thermodynamische Zustandsverteilung in einem Stoff beschreibt, bestimmt es das Wachstumsverhalten eines Stoffes bei seiner Phasenumwandlung. Dieser Zusammenhang kann folgendermaßen dargestellt werden:



Ändert man die Kristallisationsgeschwindigkeit, verändern sich die primären Eigenschaften des Kristalles. Wird zum Beispiel bei der Rubinsynthese nach Verneuil oder auch nach Czochralski durch Vergrößern der Absenk- bzw. der Ziehgeschwindigkeit eine größere Kristallisationsgeschwindigkeit erzwungen, so wird der Kristallquerschnitt kleiner und die Versetzungsdichte und Zahl der Anwachsstreifen pro Längeneinheit verändern sich. Diese Beziehung ist unabhängig von der Züchtungstechnik. Durch die Wahl des Züchtungsverfahrens wird zunächst nur die Art des

Zusammenwirkens von KRISTALL, TEMPERATURFELD und KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT eines Stoffes festgelegt. Die Aufgabe in der Kristallzucht besteht nun darin, - neben der technischen Verbesserung eines Verfahrens - die durch die Art des Zusammenwirkens verursachten kontinuierlichen oder periodischen Schwankungen und Veränderungen der Kristallisationsbedingungen so klein zu machen, daß ein homogener Kristall der geforderten Perfektion wachsen kann, das heißt, eine dem jeweiligen Ziel entsprechende kontrollierte Phasenumwandlung eines Stoffes durchzuführen.

3. Die kontrollierte Phasenumwandlung bei der Züchtung eines Einkristalles aus seiner Schmelze

Aus der allgemeinen Abhängigkeit der primären Eigenschaften eines Kristalles vom Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet und von der Kristallisationsgeschwindigkeit ließe sich zu jedem Temperaturfeld eine Kristallisationsgeschwindigkeit finden, die den geforderten Eigenschaften des Kristalles genügt. Berücksichtigt man jedoch, daß sich während der Phasenumwandlung erster Art die innere Energie und die Dichte des Stoffes sprunghaft ändern, also eine Änderung des thermodynamischen Zustands im System stattfindet, und betrachtet unter diesem Gesichtspunkt das Zusammenwirken von KRISTALL, TEMPERATURFELD und KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT, so verändert sich während der Phasenumwandlung das TEMPERATURFELD und mit ihm mindestens auch der KRISTALL oder die KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT. - Während der Kristallisation ändert sich in der Schmelze die thermodynamische Zustandsverteilung an der Phasengrenze durch Auslese wachstums-kinetisch günstiger Teilchen (die Phasengrenze wandert).

Ebenso erfährt das Temperaturfeld der kristallinen Phase eine Veränderung durch die freiwerdende Kristallisationswärme. Damit verändert sich das gesamte Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet und mit ihm ändern sich auch die Wachstumsbedingungen. Dadurch werden die KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT oder der KRISTALL, in der Regel beide 'Größen' beeinflusst. - Diese Veränderungen können bei ungünstigen Züchtungsverhältnissen so groß sein, daß statt eines Einkristalles ein polykristalliner Festkörper entsteht. Geht man davon aus, einen Einkristall mit definierten Eigenschaften nach einem Verfahren zu züchten, dessen Ziehgeschwindigkeit konstant ist, so müssen auch das Temperaturfeld und die Kristallisationsgeschwindigkeit konstant sein. Es ändert sich aber wegen der Phasenumwandlung das Temperaturfeld an der Phasengrenze. Dadurch muß sich auch die Kristallisationsgeschwindigkeit verändern. Das bedeutet, wenn man mit konstanter Ziehgeschwindigkeit züchtet, wie zum Beispiel beim Verneuil- oder Czochralski-Verfahren, daß ein Temperaturfeld erzeugt werden muß, das eine mittlere Kristallisationsgeschwindigkeit ermöglicht, die gleich der Ziehgeschwindigkeit ist, und dessen Schwankungen so klein sind, daß die effektiven Veränderungen des KRISTALLES unschädlich bezüglich der geforderten Güte des Kristalles sind. Wird außerdem ein Dotierungsstoff, wie im Falle der Rubinsynthese (Cr_2O_3), im Kristall eingebaut, so sind durch das Zusammenwirken von KRISTALL, TEMPERATURFELD und KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT die Wachstumsbedingungen weiter eingeengt. Der zusätzlich in den Wirtskristall einzubauende Dotierungsstoff hat nämlich in der Regel ein vom Wirtsstoff verschiedenes Zustands- und Wachstumsverhalten. Die Veränderungen der Wachstumsbedingungen während der Phasenumwandlung können das Einbauverhalten des Dotierungsstoffes so stark ändern, daß die geforderten Kristalleigenschaften nicht verwirklicht werden können.

So verändert sich zum Beispiel die Konzentration des Dotierungsstoffes, wenn die Dotierungsteilchen leicht bzw. schwer an der Phasengrenze adsorbiert werden und die resultierende Konzentrationsänderung in der Schmelze an der Phasengrenze durch Diffusion nicht ausgeglichen werden kann. Diese Konzentrationsänderung an der Phasengrenze verändert wiederum die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Gitterpunktes mit einem Dotierungsteilchen.

Diese Inhomogenitäten in den Kristallen treten nach Tschernow (9) immer dann auf, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit die charakteristische Geschwindigkeit der Wärme- und Teilchenübertragung eines Stoffes überschreitet. Dann wird im Kristall die Veränderung der Kristallisationsgeschwindigkeit als Änderung der Konzentration von Dotierungsstoffen und als Dislokationsdichteänderung senkrecht zu den Temperaturfeld-Isothermen wiedergegeben. Das Ansteigen der Kristallisationsgeschwindigkeit über die Geschwindigkeit der Wärme- und Teilchenübertragung kann bei nahezu allen Stoffen, aus denen nach der Schmelzsynthese Kristalle gezüchtet werden, angenommen werden, da bei allen diesen Stoffen Unterkühlung beobachtet wurde. Das plötzliche Aufheben der Unterkühlung erzeugt dann immer eine so große Kristallisationsgeschwindigkeit, daß diese Inhomogenitätsbedingung erfüllt ist und die entsprechenden Inhomogenitäten im Kristall auftreten. Selbst bei Kristallen, die nur aus einem chemischen Element aufgebaut sind, werden beim Züchten aus ihrer Schmelze Unterkühlungseffekte beobachtet. Ueda (10) konnte das Unterkühlen der Schmelze beim Züchten von Germanium-Einkristallen nachweisen. Die resultierenden Inhomogenitäten in den Kristallen, die aus ihrer Schmelze gezüchtet werden, können als periodisch wiederkehrende Zonen erhöhter Dislokationsdichte und, bei dotierten Kristallen,

erhöhter Konzentration des Dotierungsstoffes beobachtet werden. Man nennt diese Inhomogenitäten 'Anwachsstreifen' (englisch: 'striations').

Versucht man bei der Kristallzucht diese Inhomogenitäten zu vermeiden und berücksichtigt die von Tschernow (9) angegebene Ursache, die Unterkühlung der Schmelze, für das Überschreiten der charakteristischen Geschwindigkeit der Wärme- und Teilchenübertragung, müßte es zur Beseitigung dieser Inhomogenitäten genügen, die Unterkühlung durch geeignete Maßnahmen zu unterdrücken und, im Falle der Zucht von dotierten Kristallen, zusätzlich für eine gleichbleibende Konzentration des Dotierungsstoffes an der Phasengrenze zu sorgen. Beim Czochralski-Verfahren geschieht dies, indem man den Kristall um seine Längsachse rotierend aus der Schmelze zieht. Der dadurch verursachte Rühreffekt soll die Schmelze besser durchmischen und die Unterkühlung verhindern. Diese Methode verbessert zwar die Homogenität des Kristalles, kann aber nicht vollständig die Anwachsstreifen beseitigen. Die Gründe hierfür sind, daß ein aktives Durchmischen der Schmelze an der Phasenfront ohne schädliche Auswirkungen auf den Kristallisationsprozeß nicht beliebig gesteigert werden kann und daß sich auf Grund der inneren Reibung der Schmelze immer eine ruhende Schmelzschicht bezüglich der Phasengrenze ausbildet, in der die Unterkühlung stattfinden kann. Diese Zone genügt, um ein ungleichmäßiges Wachsen des Kristalles zu verursachen, wie die Untersuchungen von Burton u.a. (11) und Wilcox u.a. (12) zeigen.

Eine weitere Möglichkeit, die Anwachsstreifen zu unterdrücken, besteht darin, die Anzahl der Teilchen in der Schmelze mit wachstumskinetisch günstigem thermodynamischen Zustand sehr groß zu machen. Dies kann dadurch geschehen, daß man in der Schmelze ein Temperaturfeld

erzeugt, das an jeder Stelle die Kristallisationstemperatur hat, und im Kristall das Temperaturfeld so gestaltet, daß mit der gewünschten Kristallisationsgeschwindigkeit die Phasenumwandlung geschieht. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, ein solches Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet zu erzeugen und aufrechtzuerhalten, kann die geringste Störung zu großen Änderungen der Kristallisationsgeschwindigkeit führen, und das Temperaturfeld vollständig zerstören. Außerdem können die in jeder Schmelze vorhandenen Verunreinigungen als Keime wirksam werden und lokale spontane Phasenumwandlungen herbeiführen, so daß die dadurch freiwerdende Kristallisationswärme zu Temperaturschwankungen in der Schmelze führt. Berücksichtigt man bei dieser Möglichkeit zusätzlich die Anwesenheit einer Dotierungssubstanz mit ihrem von der Wirtssubstanz verschiedenen wachstumskinetischen Verhalten, so ist leicht einzusehen, daß die Anwachsstreifen auf diese Weise ebenfalls nicht beseitigt werden können. Müller und Wilhelm (13), die diese Möglichkeit der Beseitigung der periodischen Inhomogenitäten in Indiumantimonid, dotiert mit Tellur, versuchten, stellten fest, daß sich die Temperaturschwankungen in der Schmelze bei Annäherung der Temperaturverteilung an $\vartheta_2(x) = T_F$ für alle x vergrößerten. Da sie auf Grund ihrer Beobachtungen annahmen, daß die Ursache der Anwachsstreifen ihrer Kristalle die Temperaturschwankungen im Phasenumwandlungsgebiet sind - ohne weiter auf deren Ursachen einzugehen -, versuchten sie, durch Verändern des Temperaturfeldes und der Ziehgeschwindigkeit ein zeitlich konstantes Temperaturfeld zu erreichen. Nachdem ihnen dies bei einer modifizierten Bridgman-Stockbarger-Anlage gelang, wandten sie ihre Optimierungsmethode auch bei einer Anlage an, die nach dem Zonenschmelzverfahren arbeitet, und konnten im gleichen Kristall ebenfalls die Anwachsstreifen

beseitigen. Allerdings sind neben InSb-Kristallen, dotiert mit Tellur, keine weiteren Substanzen bekannt, bei denen ähnliche optimale Züchtungsbedingungen verwirklicht werden konnten. Zwar gelang es Ueda (10) die Inhomogenitäten in Germaniumeinkristallen durch ähnliche Methoden stark zu vermindern, wobei das Verhalten der Anwachsstreifen ähnlich wie bei InSb:Ge ist, doch konnte ihre vollständige Beseitigung nicht erreicht werden. Vergleicht man, unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Ueda (10), Rubinkristalle aus verschiedenen Züchtungsverfahren, so stellt man fest, daß zwar die Verunreinigungen und die Versetzungsdichte unterschiedlich sind, jedoch die Anwachsstreifen bei allen Kristallen mit ähnlicher Periode und Intensität beobachtet werden können. Dies bestätigt die Vermutung, daß stoffspezifische Eigenschaften die Realisierung optimaler Kristallisationsbedingungen erschweren oder gar unmöglich machen.

Die Messungen des optimierten Temperaturfeldes der Schmelze bei Müller und Wilhelm (13) zeigen außerdem einen deutlich von Null verschiedenen Temperaturgradienten senkrecht zur Phasengrenze. Dies bestätigt die von Tschernow (9) für ein homogenes Kristallwachstum formulierte Bedingung, daß in der Schmelze ein von Null verschiedener Temperaturgradient vorhanden sein muß, damit sich die Konzentrationsschwankungen der Dotierungssubstanz an der Phasengrenze ausgleichen können. Berücksichtigt man bei diesem Ausgleichsvorgang die Kristallisationsgeschwindigkeit v_s , so muß nach Tschernow (9) gelten, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit v_s erheblich kleiner sein muß als der Diffusionskoeffizient D , dividiert durch die charakteristische Stärke der sich ablagernden Kristallschicht h , d.h. $v_s \ll D/h$. Sowohl die Kristallisationsgeschwindigkeit als auch der Diffusionskoeffizient hängen vom Temperaturfeld im

Phasenumwandlungsgebiet ab, derart, daß bei flachem Temperaturgradienten auf Grund der großen Zahl wachstums- kinetisch günstiger Teilchen an der Phasenfront die Kristallisationsgeschwindigkeit groß ist, während die Ausgleichsgeschwindigkeit zur Beseitigung der durch die Kristallisation verursachten Konzentrationsänderung der Dotierungsteilchen klein ist, und daß bei steilem Temperaturgradienten die Kristallisationsgeschwindigkeit klein ist, während die Ausgleichsgeschwindigkeit der Dotierungskonzentration groß ist (auf Grund des wachsenden Diffusionskoeffizienten bei steigender Temperatur kann die Gleichgewichtsverteilung in der Schmelze mit steilem Temperaturgradienten schneller wiederhergestellt werden als bei flachem Temperaturgradienten) . Nach diesem Verhalten scheint ein großer Temperaturgradient in der Schmelze die Homogenitätsbedingung: $v_s \ll D/h$ besser zu erfüllen als ein kleiner Temperaturgradient. Es darf jedoch nicht außeracht gelassen werden, daß ein steiler Temperaturgradient auch einen steilen Konzentrationsgradienten bei der Gleichgewichtsverteilung des Dotierungsstoffes in der Schmelze erzeugt. Wird der Konzentrationsgradient zu steil, kann er allein bereits genügen, daß der Dotierungsstoff inhomogen in den Kristall eingebaut wird.

Die Ergebnisse von Müller und Wilhelm (13) weisen auch darauf hin, daß nicht nur die Unterkühlung der Schmelze für das Entstehen von Anwachsstreifen verantwortlich sein kann, indem durch das Aufheben der Unterkühlung die Kristallisationsgeschwindigkeit so groß wird, daß sich im Kristall Anwachsstreifen bilden, wie in einer Reihe von Literaturstellen (10), (14), (15) als Erklärung vorgeschlagen wird. Ihre Messungen des Temperaturfeldes zeigen vielmehr, daß auch bei optimalen Kristallisationsbedingungen vor der Phasengrenze eine Zone unterkühlter

Schmelze existiert. Auf Grund des Optimierungsverfahrens von Müller und Wilhelm (13), die das Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet veränderten und eine entsprechende Ziehgeschwindigkeit zuordneten, kann angenommen werden, daß das Temperaturfeld mit seinen Veränderungen während der Kristallisation und die daraus resultierende Kristallisationsgeschwindigkeit für das Entstehen von Anwachsstreifen verantwortlich ist. Im folgenden soll deshalb das Verhalten des Temperaturfeldes unter Berücksichtigung der Ziehgeschwindigkeit bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren untersucht werden.

II. TEMPERATURFELD UND KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT BEI DER RUBINSYNTHESE NACH DEM VERNEUIL-VERFAHREN

Zur Berechnung des Temperaturfeldes und der Kristallisationsgeschwindigkeit bei der Rubinsynthese nach Verneuil seien einige Vernachlässigungen vereinbart, die eine übersichtliche Darstellung ermöglichen. Es wird noch zu prüfen sein, ob dieses so vereinfachte mathematische Modell geeignet ist, das Temperaturfeld und die Kristallisationsgeschwindigkeit mindestens näherungsweise für die Rubinsynthese nach Verneuil zu berechnen.

Beim Verneuil-Verfahren wird durch Absenken des wachsenden Kristalls bei gleichzeitiger stetiger Zufuhr von Schmelztröpfchen auf seine Schmelzkappe ein stabförmiger Einkristall mit rundem Querschnitt gezüchtet. Aus der Knallgasflamme wird dabei mit den Schmelztröpfchen und mittels Wärmeübertragung durch die Oberfläche der Schmelzkappe dem Stab Wärme zugeführt, die durch Wärmeleitung, Konvektion (Stofftransport), Wärmestrahlung und Wärmeübertragung durch die Mantelfläche des Stabes aus dem Phasenumwandlungsgebiet wieder abgeführt wird. Für die Berechnungen sei nun angenommen, daß im Phasenumwandlungsgebiet der Temperaturgradient im Stab senkrecht zu seiner Achse vernachlässigbar ist. Der Wärmetransport aus dem Phasenumwandlungsgebiet erfolgt somit durch eindimensionale Wärmeleitung in Richtung der Stabachse von der Schmelzkappe zum Keimkristall, durch Konvektion (Absenken des Stabes) in die gleiche Richtung und durch Wärmeverluste an der Mantelfläche des Stabes. Dabei soll in den Wärmeverlusten die durch Wärmestrahlung und Wärmeübertragung in das den Stab umgebende Medium abgeführte Wärme zusammengefaßt sein. Diese Wärmeverluste sei im betrachteten Abschnitt des Stabes proportional einem

stoffspezifischen Wärmeverlustkoeffizienten α und der Temperaturdifferenz zwischen dem Stab und seiner Umgebung.

Außerdem seien im betrachteten Phasenumwandlungsgebiet die Wärmeleitfähigkeit λ , der Wärmeverlustkoeffizient α , die spezifische Wärmekapazität c und die Dichte ρ des Rubins unabhängig von der Temperatur und der Phase des Stoffes.

1. Das Temperaturfeld bei konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit

Soll ein homogener Einkristall gezüchtet werden, muß der Kristall mit konstanter Geschwindigkeit wachsen, wie bereits erläutert wurde. Um ein gleichmäßiges Kristallwachstum in einer Verneuil-Anlage zu erreichen, ist es notwendig, daß sich die Phasengrenze bzw. die Schmelzkappe des Kristalls immer an der gleichen Stelle im Ofen befindet. Der Abstand zwischen Knallgasflamme und Schmelzkappe darf sich während des Züchtens nicht ändern. Das bedeutet, daß der Betrag der Ziehgeschwindigkeit gleich dem der Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls und die Menge der auf die Schmelzkappe auftreffenden Tröpfchen gleich der Menge an kristallisierender Schmelze im Stab sein muß. Da der Stab durch das von der Knallgasflamme und dem Ofen (bei aktivem Afterheater) erzeugte Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet gezogen wird, muß bei konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit ein konstanter Wärmestrom durch die Phasengrenze fließen. Dadurch muß auch das Temperaturfeld im Stab für einen Beobachter im Phasenumwandlungsgebiet stationär sein. Die Bedingungen, denen das Temperaturfeld im Stab genügen muß, damit der Kristall mit konstanter Geschwindigkeit wachsen kann, sollen nun untersucht werden.

Zur Berechnung des Temperaturfeldes im Stab wird neben den bereits angegebenen Voraussetzungen angenommen, daß der Querschnitt f und der Umfang d des Stabes konstant sind. Die Umgebung, an die der Stab Wärme abgibt, habe überall die konstante Temperatur T_u , die in den Gleichungen der Nullpunkt der Temperaturskala ist und deshalb dort gleich null gesetzt ist. Damit sind die aus den Gleichungen berechneten Temperaturen Relativwerte.

Nach Carlslow und Jaeger (36) lautet die Temperaturfeldgleichung für eindimensionalen Wärmetransport in einem Stab, der mit konstanter Geschwindigkeit v in x -Richtung bewegt wird und der bei vernachlässigbarem Temperaturgradienten über seinen Querschnitt Wärmeverluste an seiner Mantelfläche erleidet:

$$a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - v \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - h \vartheta = \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (1)$$

mit $a = \frac{\lambda}{\rho c}$: Temperaturleitfähigkeit

λ : Wärmeleitfähigkeit

ρ : Dichte

c : spezifische Wärmekapazität

$$h = \frac{\alpha d}{\rho c f}$$

α : Wärmeverlustkoeffizient (ähnlich dem Wärmeübertragungskoeffizienten)

d : Umfang des Stabes

f : Querschnitt des Stabes

$v = \text{konst.}$: Geschwindigkeit des Stabes
(Ziehgeschwindigkeit)

Bei stationärer Temperaturverteilung im Stab bezüglich eines ruhenden Beobachters wird aus Gleichung (1):

$$a \frac{d^2 \vartheta}{dx^2} - v \frac{d\vartheta}{dx} - h\vartheta = 0 \quad (2)$$

Mit dem Lösungsansatz $\vartheta(x) = Ce^{\omega x}$ erhält man eine quadratische Gleichung für den Exponenten:

$$a \omega^2 - v \omega - h = 0 \quad ,$$

mit den beiden Lösungen:

$$\omega_{1,2} = \frac{v \pm \sqrt{v^2 + 4ah}}{2a} \quad .$$

Setzt man $\omega_1 = \frac{\sqrt{v^2 + 4ah} + v}{2a} = \beta_+$

und $\omega_2 = -\frac{\sqrt{v^2 + 4ah} - v}{2a} = -\beta_-$

mit $\beta_{\pm} = \frac{\sqrt{v^2 + 4ah} \pm v}{2a} > 0 \quad , \quad (3)$

lautet die allgemeine Lösung von Gleichung (2):

$$\vartheta(x) = A e^{-\beta_- x} + B e^{\beta_+ x} \quad . \quad (4)$$

Die Integrationskonstanten A und B werden mit Hilfe der Randbedingungen bestimmt. Sind diese Konstanten bekannt, so ist das Temperaturfeld des zu untersuchenden Wärmetransportproblems vollständig bestimmt.

Zur Berechnung des Wärmetransportes bei der Kristall-
 zucht wird das Temperaturfeld im Stab an der Phasengrenze
 aufgeschnitten. Es können dann die Wärmeströme $\dot{q}_s$ im
 Kristall und $\dot{q}_l$ in der Schmelze berechnet werden, ohne
 die lokale Wärmequelle an der Phasengrenze bei dieser
 Berechnung berücksichtigen zu müssen. Durch die Vorschrift,
 daß an der Phasengrenze $x = s$ in beiden Temperaturfeldern
 die Kristallisationstemperatur T_F sein soll und die Diffe-
 renz der beiden Wärmeströme $\dot{q}_s - \dot{q}_l$ an dieser Stelle
 gleich dem durch die freiwerdende Kristallisationswärme
 verursachten zusätzlichen Wärmestrom sein soll, werden die
 beiden Temperaturfelder so verknüpft, daß die lokale Wärme-
 quelle in der Phasengrenze im Wärmetransport durch das
 Phasenumwandlungsgebiet berücksichtigt ist. Die Ver-
 knüpfungsbedingungen lauten:

$$\vartheta_s(s) = T_F = \vartheta_l(s) \quad (5)$$

$$\dot{q}_s(s) - \dot{q}_l(s) = L \rho v_s \quad (6)$$

mit L der Kristallisationswärme des Stoffes
 und v_s der Kristallisationsgeschwindigkeit, deren
 Betrag voraussetzungsgemäß gleich dem der Ziehgeschwin-
 digkeit ist:

$$v_s = v$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten A_1 und B_1 für
 das Temperaturfeld in der Schmelze ist eine Randbedingung
 durch Gleichung (5) gegeben. Die zweite Randbedingung kann
 durch folgende Überlegung definiert werden:

Beim Verneuil-Verfahren fließt aus der Knallgasflamme in
 die Oberfläche des Schmelzfilmes ein konstanter Wärmestrom,
 der unabhängig von der Ziehgeschwindigkeit ist. Zu diesem

Wärmestrom muß noch der Wärmestrom addiert werden, der durch die kontinuierliche Tröpfchenzufuhr in den Schmelzfilm verursacht wird. Da die Tröpfchenzufuhr in den Schmelzfilm bzw. die Pulverzufuhr in die Knallgasflamme proportional zur Ziehgeschwindigkeit erfolgt, ist dieser Anteil am Wärmestrom proportional zum Massestrom durch das Phasenumwandlungsgebiet. Wird in die Oberfläche der Schmelzkappe der Koordinatenursprung für beide Temperaturfelder $\vartheta_1(x)$ und $\vartheta_s(x)$ gelegt, kann die zweite Randbedingung in der Schmelze folgendermaßen angegeben werden:

$$\dot{q}_1(0) = w + v \varrho c \vartheta_1(0) \quad (7)$$

mit w dem Wärmestrom aus der Knallgasflamme und $v \varrho c \vartheta_1(0)$ dem konvektiven Wärmestrom der Tröpfchen.

Durch Einsetzen der beiden Randbedingungen (5) und (7) in die allgemeine Lösung (4) erhält man:

$$\vartheta_1(0) = A_1 + B_1 \quad (8)$$

$$\dot{q}_1(0) = \lambda \beta_- A_1 - \lambda \beta_+ B_1 + v \varrho c (A_1 + B_1) = \lambda \beta_+ A_1 - \lambda \beta_- B_1 \quad (9)$$

$$\text{mit } (\lambda \beta_- + v \varrho c) A_1 = \lambda \beta_+ A_1$$

$$\text{und } (-\lambda \beta_+ + v \varrho c) B_1 = -\lambda \beta_- B_1$$

$$\vartheta_1(s) = A_1 e^{-\beta_- s} + B_1 e^{\beta_+ s} = T_F \quad (10)$$

Aus den Gleichungen (7), (8) und (9) folgt:

$$\lambda \beta_+ A_1 - \lambda \beta_- B_1 = w \quad (11)$$

Damit können aus den Gleichungen (10) und (11) die Integrationskonstanten A_1 und B_1 für das Temperaturfeld in der Schmelze bestimmt werden:

$$A_1 = \frac{\lambda \beta_+ T_F + w e^{\beta_+ s}}{\lambda (\beta_+ e^{-\beta_- s} + \beta_- e^{\beta_+ s})} \quad (12)$$

$$B_1 = \frac{\lambda \beta_- T_F - w e^{-\beta_- s}}{\lambda (\beta_+ e^{-\beta_- s} + \beta_- e^{\beta_+ s})} \quad (13)$$

Im Temperaturfeld des Kristalles ist die Temperatur an der Phasengrenze nach Gleichung (5) ebenfalls T_F (1. Randbedingung). Mit wachsendem x sinkt die Temperatur im Kristall und ist für $x \rightarrow \infty$ auf den Wert Null gefallen (2. Randbedingung):

$$\vartheta_s(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (14)$$

Wendet man die 2. Randbedingung (14) auf die allgemeine Lösung (4) an, folgt sofort, daß die Integrationskonstante $B_s = 0$ sein muß. Für A_s folgt aus der 1. Randbedingung (5):

$$A_s = T_F e^{\beta_- s} \quad (15)$$

An der Phasengrenze $x = s$ sind beide Temperaturfelder durch die Bedingungen (5) und (6) miteinander verknüpft. Der Wärmestrom im Kristall an der Phasengrenze ist:

$$\dot{q}_s(s) = \lambda \beta_- A_s e^{-\beta_- s} + v_0 c A_s e^{-\beta_- s} = \lambda \beta_+ A_s e^{-\beta_- s} \quad (16)$$

Mit Gleichung (15) wird aus (16):

$$\dot{q}_s(s) = \lambda \beta_- T_F + v \varrho c T_F = \lambda \beta_+ T_F \quad (17)$$

Der Wärmestrom in der Schmelze an der Phasengrenze ist:

$$\begin{aligned} \dot{q}_1(s) &= \lambda \beta_- A_1 e^{-\beta_- s} - \lambda \beta_+ B_1 e^{\beta_+ s} + v \varrho c (A_1 e^{-\beta_- s} + B_1 e^{\beta_+ s}) \\ &= \lambda \beta_+ A_1 e^{-\beta_- s} - \lambda \beta_- B_1 e^{\beta_+ s} \end{aligned} \quad (18)$$

Werden die Gleichungen (16) und (18) in die Bedingung (6) eingesetzt, erhält man:

$$\lambda \beta_+ A_s e^{-\beta_- s} - \lambda \beta_+ A_1 e^{-\beta_- s} + \lambda \beta_- B_1 e^{\beta_+ s} = L \varrho v \quad (19)$$

Berücksichtigt man Gleichung (5), kann A_s durch A_1 und B_1 ausgedrückt werden. Es folgt:

$$\lambda (\beta_+ + \beta_-) B_1 e^{\beta_+ s} = L \varrho v \quad (20)$$

Durch Einsetzen von B_1 nach Gleichung (13) und durch Umformen wird aus Gleichung (20):

$$\frac{\beta_+ + \beta_-}{\beta_+ e^{-\beta_+ s} + \beta_- e^{\beta_- s}} (\lambda \beta_- T_F e^{\beta_- s} - w) = L \varrho v \quad (21)$$

Das ist die Bedingungsgleichung, der das Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet genügen muß, wenn in einem Stab mit den vorausgesetzten Stoff- und Wärmetransporteigenschaften, der durch das Phasenumwandlungsgebiet mit der konstanten Geschwindigkeit v gezogen wird, eine Phasenumwandlung mit der konstanten Kristallisationsgeschwindigkeit v erzielt werden soll.

2. Das Temperaturfeld bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren

Untersucht man die Möglichkeit, beim Verneuil-Verfahren die Kristallisationsbedingungen zu verbessern, um die durch schwankende Kristallisationsgeschwindigkeit verursachten Inhomogenitäten im Rubin, wie zum Beispiel die Konzentrationsschwankungen des eingebauten Dotierungsstoffes, zu vermindern, indem das Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet der in Gleichung (21) angegebenen Bedingung angenähert wird, muß zunächst geprüft werden, ob die Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren mindestens in erster Näherung den Bedingungen genügt, die bei dieser Bedingungsgleichung vorausgesetzt werden. Da die Voraussetzungen zur Bedingungsgleichung (21) bereits der Züchtungstechnik des Verneuil-Verfahrens angepaßt sind (die Substanz wird in Stabform durch das Phasenumwandlungsgebiet gezogen), genügt es, die stoffbezogenen Voraussetzungen zu prüfen.

Im Stab, der durch das Phasenumwandlungsgebiet gezogen wird, wurde vorausgesetzt, daß seine Kappe (die Stelle $x = 0$) Schmelze sei. Das bedeutet, daß der Schmelzvor- gang des Kristallpulvers und damit auch alle Veränderungen der Substanz, die durch Konzentrationsänderung des Dotierungsstoffes oder durch Verunreinigungen verursacht werden, vor dem Auftreffen der Tröpfchen auf die Schmelzkappe stattgefunden haben. Wie Pastor u.a.(2) festgestellt haben, geschehen beim Verneuil-Verfahren alle Veränderungen des Rubinpulvers während der Fallzeit in der Knallgasflamme. Es wird nicht nur das Pulver in der Knallgasflamme geschmolzen, sondern auch die Konzentration der Chromionen, die in der Schmelze bis zu 70% von der des Pulvers abweichen kann, und die Zusammensetzung dieser Dotierungssionen hinsichtlich ihrer Oxidationsstufen wird 'eingestellt'.

Ebenso werden nach Seifert (8) und Pastor u.a.(2) durch diesen 'burnout-effect' sehr viele Verunreinigungen ausgebrannt. Man kann deshalb davon ausgehen, daß mit sorgfältig kalzinierem und gesiebttem Pulver bei kontinuierlicher Pulverzufuhr und konstanter Knallgasflamme die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schmelztröpfchen gleich sind, wenn sie auf die Schmelzkappe des Stabes auftreffen. Die Schmelze wird somit durch einen stetigen und konstanten Masse- und Wärmestrom aus der Knallgasflamme erzeugt und aufrechterhalten.

Für die Temperaturverteilung im Stab wurde vorausgesetzt, daß der Temperaturgradient senkrecht zur Stabachse vernachlässigt werden kann. Shiroki (3) hat mit Hilfe von Pt-Rh 20/40 Thermoelementen, die in aufgebohrten Rubinkristallen eingesetzt waren, sowohl den axialen als auch den radialen Temperaturverlauf in Rubinen während des Züchtens gemessen. Die bei verschiedenen Ofenbedingungen gewonnenen Ergebnisse zeigt Abbildung 4. Diese Messungen weisen für die axiale Temperaturverteilung unmittelbar an der Phasengrenze im Kristall einen sehr steilen Temperaturgradienten aus, der nach wenigen Millimetern flacher wird. Dagegen ist die radiale Temperaturverteilung im Rubin in der Nähe der Phasengrenze nahezu eben. Die Bedingung der eindimensionalen Wärmeleitung kann deshalb in Achsennähe des Rubins als erfüllt betrachtet werden. Radiale und axiale Temperaturverteilung lassen auch darauf schließen, daß der Wärmetransport im Kristall in der Nähe der Phasengrenze nicht nur durch Wärmeleitung erfolgt. Betrachtet man hierzu das temperaturabhängige Verhalten der Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid in Abbildung 5, kann die gemessene Temperaturverteilung erklärt werden. - Da der Dotierungsstoff Cr_2O_3 nur in sehr geringer Konzentration (0,05 Gew.% Einwaage) im Kristall eingebaut wird, kann sein Einfluß in erster Näherung vernachlässigt werden. -

Die Kurve zeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit, im Gegensatz zum Normalverhalten eines Stoffes, bei etwa 1350°C wieder ansteigt. Dieses Verhalten bei Al_2O_3 kann mit der Abnahme des Absorptionskoeffizienten für die Wärmestrahlung bei steigender Temperatur erklärt werden. Diese Abnahme ist so groß, daß der Kristall, wie auch die polykristalline Keramik, bei etwa 1900°C nahezu 'durchsichtig' ist. Dadurch wächst mit steigender Temperatur die effektive 'Wärmeleitfähigkeit' wieder. Das bedeutet, daß der effektive Wärmetransport im Rubin, der zur Bestimmung von λ gemessen wird, bei hohen Temperaturen sich aus Wärmeleitung und Wärmestrahlung zusammensetzt. Dabei überwiegt in der Nähe der Phasengrenze der Wärmeübergang durch Strahlung. Betrachtet man die Schmelzkappe des Kristalls als strahlende Fläche, so zeigt die Temperaturverteilung in der unmittelbaren Umgebung der Phasengrenze eine für strahlende Flächen typische Intensitätsverteilung, obwohl der Rubin durch den vorbeistreichenden überschüssigen Wasserstoff an seiner Mantelfläche gekühlt wird. Dieses Verhalten des Rubins ermöglicht es, auch bei 'kaltem' Afterheizer, den Temperaturgradienten senkrecht zur Achse des Stabes vernachlässigen zu können.

In einer weiteren Bedingung wird vorausgesetzt, daß die Stoffkonstanten phasenunabhängig und im Temperaturbereich des betrachteten Phasenumwandlungsgebietes auch temperaturunabhängig sind, beziehungsweise ihre Unterschiede vernachlässigt werden können. Für die Berechnung des Temperaturfeldes und der Kristallisationsgeschwindigkeit kann der Rubin als Einstoffsystem betrachtet werden, da der Wirtsstoff Al_2O_3 und der Dotierungsstoff Cr_2O_3 vollständig mischbar sind, die Konzentration des Dotierungsstoffes sehr gering ist (0,05 Gew.% Einwaage) und der Verteilungskoeffizient des Dotierungsstoffes (d.i. das Verhältnis der Konzentrationen in Schmelze und Kristall an der

Phasengrenze) sehr nahe bei 1 ist. Da bei einem Einstoffsystem das Röntgenstrukturdiagramm der Schmelze in der Nähe der Kristallisationstemperatur dem eines polykristallinen Festkörpers der gleichen Substanz ähnlich ist, kann angenommen werden, daß die effektive Wärmeleitfähigkeit phasenunabhängig ist. Dasselbe kann auch für das Verhalten der Wärmekapazität an der Phasengrenze angenommen werden. Da sich außerdem das Volumen eines Einstoffsystems bei der Kristallisation nur um etwa 10% ändert, kann auch der Wert der Dichte, obwohl die Dichteänderung ein Merkmal der Phasenumwandlung erster Art ist, mit genügender Genauigkeit in beiden Phasen als gleich angenommen werden, wenn man das Berechnungsziel berücksichtigt (vergleiche: Jaworski und Detlaf (17)). Auf nur kleine Unterschiede der Stoffkonstanten in beiden Phasen weist auch die Tatsache hin, daß die Zucht von Rubineinkristallen nach dem Verneuil-Verfahren in einem weiten Geschwindigkeitsbereich ohne Schwierigkeiten möglich ist (zwischen etwa 1mm/h und etwa 50mm/h Zieh- bzw. Kristallisationsgeschwindigkeit). Betrachtet man die Wärmeströme beider Phasen in den Gleichungen (16) und (18) und nimmt man an, daß die Phasenabhängigkeit der Dichte und/oder der Wärmekapazität nicht vernachlässigt werden kann, wird in der Differenz der Wärmeströme nach Gleichung (6) (diese Bedingung gilt unabhängig vom Verhalten der Stoffkonstanten) der konvektive Anteil der Wärmeströme ungleich null sein. Nach den Gleichungen (16) und (18) ist die Differenz der konvektiven Wärmeströme:

$$v q_s c_s T_F - v q_l c_l T_F = v (q_s c_s - q_l c_l) T_F \neq 0 \quad (22)$$

Wie die Gleichung (22) zeigt, ist diese Differenz abhängig von der Zieh- bzw. Kristallisationsgeschwindigkeit. Es ist leicht einzusehen, daß in einem solchen Fall nicht nur die Beherrschung der Wärmetransportprobleme, sondern auch die

Erzeugung einer konstanten Schmelzfilmdicke auf der ganzen Kappe des Stabes beziehungsweise das Züchten eines Kristallstabes mit konstantem Durchmesser nach dem gleichen Verfahren in einem so großen Geschwindigkeitsbereich sehr schwierig, wenn nicht sogar unmöglich ist, wenn man die gegenüber anderen Verfahren (z.B. Tiegelziehverfahren) beschränkten Regelungsmöglichkeiten zur Erzeugung der Schmelztröpfchen und des Schmelzfilmes berücksichtigt. Die Forderung der Temperaturunabhängigkeit der Stoffkonstanten wird dadurch berücksichtigt, daß bei den Berechnungen die Werte der Stoffkonstanten bei der Kristallisationstemperatur eingesetzt werden, und das betrachtete Phasenumwandlungsgebiet so begrenzt wird, daß in seinem Temperaturbereich diese Werte als temperaturunabhängig angesehen werden können. Damit befriedigen die stoffspezifischen Eigenschaften des Rubins die Voraussetzungen der Bedingungsgleichung (21).

Untersucht man nun, ob sich beim gebräuchlichen Verneuil-Verfahren im Rubin und seiner Schmelze ein Temperaturfeld einstellen kann, das den Bedingungen der Gleichung (21) genügt, muß das Verhalten dieses Temperaturfeldes mit den Forderungen der Bedingungsgleichung verglichen werden. Nach Gleichung (20) ist leicht einzusehen, daß für jede Geschwindigkeit v eine andere Integrationskonstante B_1 sich errechnet. Das bedeutet, daß nach den Gleichungen (5) und (6) mit B_1 auch die anderen Integrationskonstanten bestimmt sind, daß jede Kristallisationsgeschwindigkeit ein spezielles Temperaturfeld erforderlich macht, um unter stationären Bedingungen die Phasenumwandlung durchführen zu können. Dies wird sofort deutlich, wenn man $v = 0$ setzt. Die Gleichung (20) ist dann nur gültig, wenn auch $B_1 = 0$ ist. In einem Temperaturfeld, dessen Integrationskonstante $B_1 = 0$ ist, kann sich nur dann eine stationäre Temperaturverteilung

einstellen, wenn der Stoff nicht bewegt wird, oder wenn keine Phasenumwandlung stattfindet.

- Daß die Bedingungsgleichung (20) auch für $v = 0$ gilt, kann leicht gezeigt werden, indem man die allgemeine Lösung für Gleichung (2) ausrechnet, jedoch ohne das konvektive Glied $v \frac{d\theta}{dx}$ zu berücksichtigen. Die so gefundene Lösung ist identisch mit der allgemeinen Lösung (4), wenn in letzterer $v = 0$ gesetzt wird. -

Damit $B_1 = 0$ wird, muß nach Gleichung (13) gelten:

$$\lambda \beta_{T_F} - w e^{-\beta \cdot s} = 0 \quad (23)$$

Der konstante Wärmestrom w aus der Knallgasflamme muß dann folgenden Wert haben:

$$w = \lambda \beta_{T_F} e^{\beta \cdot s} \quad (24)$$

Extrapoliert man den Wärmestrom im Kristall $\dot{q}_s(x)$ bis zur Stelle $x=0$ und vergleicht ihn mit dem Wärmestrom in der Schmelze $\dot{q}_1(x)$ an der Stelle $x=0$ für $B_1=0$ unter Berücksichtigung von Gleichung (11) für $B_1=0$, dann gilt:

$$\dot{q}_s(0) = \lambda \beta_{A_s} + v_{qc} A_s = \lambda \beta_{T_F} e^{\beta \cdot s} + v_{qc} T_F e^{\beta \cdot s} \quad (25)$$

$$\dot{q}_1(0) = \lambda \beta_{A_1} + v_{qc} A_1 = w + v_{qc} \theta_1(0) \quad (26)$$

Damit wird mit Gleichung (24):

$$\lambda \beta_{A_1} = w = \lambda \beta_{T_F} e^{\beta \cdot s} = \lambda \beta_{A_s} \quad (27)$$

woraus folgt:

$$A_1 = A_s \quad (28)$$

Daraus folgt, daß für $B_1=0$ die Wärmeströme in Kristall und Schmelze identisch werden, wenn die Stoffkonstanten in beiden Phasen gleich sind. Die Verknüpfungsbedingung (6)

beider Wärmeströme und folglich auch die Bedingungsgleichung (20) für konstante Kristallisationsgeschwindigkeit sind dann jedoch nur erfüllt, wenn $v=0$ ist. Für $B_1=0$ und $v \neq 0$ ist deshalb das gesamte Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet nicht stationär, und es ist somit auch keine von Null verschiedene und konstante Kristallisationsgeschwindigkeit möglich.

Nach Gleichung (20) muß außerdem $B_1 > 0$ sein, will man eine konstante Kristallisationsgeschwindigkeit bei einer konstanten Ziehgeschwindigkeit $v > 0$ erreichen. Für $B_1 > 0$ folgt deshalb nach Gleichung (13):

$$\lambda \beta_{T_F} e^{\beta \cdot s} > w \quad (29)$$

Geht man davon aus, daß für ein bestimmtes w nach genügend langer Zeit sich auch eine stationäre Temperaturverteilung mit $B_1=0$ und der Phasengrenze bei $x=s_0$ einstellt, wenn der Kristall nicht abgesenkt wird, muß der Ort der Phasengrenze für $B_1 > 0$ und $v > 0$ an der Stelle $x=s > s_0$ sein; denn setzt man für w in (29) den konstanten Wärmestrom für $B_1=0$ und $v=0$ nach Gleichung (24) ein, muß gelten:

$$\lambda \beta_{T_F} e^{\beta \cdot s} > w = \lambda \sqrt{\frac{h}{a}} T_F e^{\sqrt{h/a} \cdot s_0} \quad (30)$$

Da für $v > 0$ nach (3) $\beta < \sqrt{h/a}$ ist, muß $s > s_0$ sein. Gleichzeitig bedeutet dies auch, daß die Temperatur an der Stelle $x=0$ für $v > 0$ größer sein muß als die des Temperaturfeldes mit $B_1=0$ und $v=0$; denn nach den Gleichungen (8) und (11) gilt für $v > 0$ und $B_1 > 0$:

$$w = \lambda \beta_{\mathcal{Q}_1}(0) - \lambda (\beta_+ + \beta_-) B_1 \quad (31)$$

und für $v=0$ und $B_1=0$:

$$w = \lambda \sqrt{\frac{h}{a}} \mathcal{Q}_1^0(0) \quad (32)$$

Wenn w nach Voraussetzung konstant sein soll, gilt:

$$\lambda \beta \vartheta_1(0) - \lambda B_1(\beta_+ + \beta_-) = \lambda \sqrt{\frac{h}{a}} \vartheta_1^0(0) \quad (33)$$

Da alle Größen in dieser Gleichung positiv sind, und $\sqrt{h/a} > \beta_{\text{ist}}$, folgt:

$$\vartheta_1(0) > \vartheta_1^0(0) \quad (34)$$

Beim Verneuil-Verfahren (ebenso beim Tiegelzieh- und Zonenschmelzverfahren) muß in der Schmelzzone ebenfalls eine stationäre Temperaturverteilung bestehen, da aus dem Wärme- und Massestrom aus der Schmelzzone der Stab aus Schmelze und Kristall sowie sein stationäres Temperaturfeld aufgebaut werden. Sind das Temperaturfeld in der Schmelzzone und damit auch der Wärmestrom aus dieser Zone nicht konstant, können auch das Temperaturfeld und der Wärmestrom w im Stab nicht stationär sein. Da die Schmelzzone außerhalb ihrer dem Stab zugewandten Oberfläche, durch die der Wärme- und Massestrom in den Stab erfolgt, nicht von der Umgebung isoliert ist, fließt durch ihre gesamte Oberfläche Wärme ab. Die geforderte stationäre Temperaturverteilung in der Schmelzzone ist deshalb nur dann erreichbar, wenn der Energiestrom in die Schmelzzone die Wärmeverluste der gesamten Oberfläche ausgleicht. Der Wärmestrom w ist somit von der Temperatur und dem damit verbundenen Energiestrom in die Schmelzzone abhängig. Da das Phasenumwandlungsgebiet im Stab mit der Schmelzzone an der Stelle $x = 0$ verbunden ist, bedeutet dies, daß die Temperatur an dieser Stelle, die auf Grund der Kristallisationsbedingung (20) für $B_1 > 0$ gefordert wird, damit der konstante Wärmestrom w fließt, nicht gleich der Temperatur sein muß, bei der aus der Schmelzzone durch dieses Oberflächenstück der Wärmestrom w fließt. Das heißt: Nur ein Anpassen der Oberflächentemperatur der Schmelzzone an die geforderte Temperatur

des Phasenumwandlungsgebietes an der Stelle $x = 0$ muß noch nicht die Bedingungsgleichung (20) erfüllen, da der an der Stelle $x = 0$ ankommende Wärmestrom verschieden von dem Wärmestrom w sein kann und damit der in das Phasenumwandlungsgebiet fließende Wärmestrom nicht der Bedingung (20) genügt. Fließt zum Beispiel ein zusammenhängender Massestrom aus der Schmelzzone durch die Stelle $x = 0$, wie beispielsweise beim Tiegelziehverfahren, wo die Ebene $x = 0$ der Flüssigkeitsspiegel der Schmelze im Tiegel ist, müßte bei einem Unterschied zwischen ankommenden Wärmestrom zum geforderten w ein Knick im Temperaturgradient an der Stelle $x = 0$ sein, um die Bedingung (20) zu erfüllen. Da sich weder eine Wärmequelle noch -senke an dieser Stelle befindet, die zu einer Änderung des Wärmestromes führen und so den Knick verursachen könnte (die Stoffkonstanten ändern sich nicht), fließt der ankommende Wärmestrom in das Phasenumwandlungsgebiet und stört das stationäre Temperaturfeld. Da nur durch einen kleinen Teil der Oberfläche der Schmelzzone ein Stoff- und Wärmetransport in das Phasenumwandlungsgebiet stattfindet, kann in erster Näherung angenommen werden, daß in der Schmelzzone ein Temperaturfeld besteht, das bei dem Wärmestrom w an der Stelle $x = 0$ eine Temperatur hat, die einem Temperaturfeld in der Schmelze des Phasenumwandlungsgebietes entspricht, in dem an der Stelle $x = 0$ ebenfalls der Wärmestrom w fließt und dessen Integrationskonstante $B_1 = 0$ ist. Beim Verneuil-Verfahren wird dieses Verhalten besonders deutlich. Da in der Schmelzzone die Schmelze aus Tröpfchen besteht, die keinen direkten Kontakt mit der Schmelzkappe haben, können die durch die Phasenumwandlung verursachten Veränderungen des Temperaturfeldes in der Schmelzkappe nicht in den Schmelztröpfchen wirksam werden. Die Temperatur in den Schmelztröpfchen verhält sich so, als ob an der Stelle $x = 0$ kein Phasenumwandlungsgebiet beginnt. Die Tröpfchen haben

deshalb bei ihrem Auftreffen auf die Schmelzkappe gerade die Temperatur, für die im Temperaturfeld des Schmelzfilms beim Wärmestrom w durch die Oberfläche der Schmelzkappe $B_1 = 0$ ist. Deshalb ist das nichtstationäre Verhalten der Kristallisationsgeschwindigkeit bei diesem Verfahren besonders deutlich ausgeprägt und auch nicht durch eine 'Rückkopplung' der Kristallisation in die Schmelzzone überlagert. Diese Deutung wird dadurch unterstützt, daß beim Verneuil-Verfahren die Kristallzucht unterbrochen werden kann, ohne daß Inhomogenitäten im Kristall beobachtet werden können, die auf ein nichtstationäres Temperaturfeld für $v = 0$ schließen lassen. Man kann nämlich den Kristallstab anhalten, ohne den Pulverstrom in der Knallgasflamme zu unterbrechen, so daß keine Temperaturänderung an der Schmelzkappe durch eine gleichzeitige Unterbrechung des Massestromes aus der Schmelzzone verursacht wird, wie bei den anderen Züchtungsverfahren. Dadurch ist es möglich, mit einem einfachen Einpunkttregler durch Ein- und Ausschalten des Senkmotors die Ziehgeschwindigkeit und damit den Abstand zwischen Brenner und Schmelzkappe zu steuern. Würde das Temperaturfeld der Schmelzzone von der Kristallisation im Stab beeinflußt werden, müßte ein solches Regelungsverfahren zu zusätzlichen Inhomogenitäten im Kristall führen. Es sind aber keine dem Regelungsrythmus entsprechenden Inhomogenitäten in den Rubinen zu beobachten. Die Temperatur der Tröpfchen, die auf der Schmelzkappe auftreffen, ist deshalb gleich der Temperatur, die für $B_1 = 0$ und $v > 0$ errechnet werden kann, wenn in die Schmelzkappe der Wärmestrom w fließt. Nach den Gleichungen (8) und (11) gilt für $B_1 = 0$ und $v > 0$:

$$\mathcal{Q}_1^{\nabla}(0) = \frac{w}{\lambda \beta_-} \quad (35)$$

Diese Temperatur ist jedoch ebenfalls noch zu niedrig, um die Bedingungsgleichung (20) zu erfüllen. Dies ist leicht zu zeigen, wenn man Gleichung (35) nach w auflöst und in Gleichung (31) einsetzt:

$$w = \lambda \beta \varrho_1^V(0) \quad (36)$$

$$w = \lambda \beta \varrho_1^V(0) = \lambda \beta \varrho_1(0) - \lambda B_1(\beta_+ + \beta_-) \quad (37)$$

woraus wiederum folgt:

$$\varrho_1^V(0) < \varrho_1(0) \quad (38)$$

Wie nach Gleichung (36) einzusehen ist, würde eine Erhöhung der Temperatur in der Schmelzzone (z.B. durch Verändern des Wasserstoff-Sauerstoff-Verhältnisses in der Knallgasflamme) den Wärmestrom w aus der Schmelzzone vergrößern, da sich an den Eigenschaften dieses Temperaturfeldes nichts ändern würde. Ein Verschieben des Stabes bezüglich des Brenners ändert ebenfalls nichts an den Eigenschaften des Temperaturfeldes. Außerdem muß der Abstand zwischen Stab und Brenner gerade so gewählt sein, daß die Temperatur der Tröpfchen mit der Temperatur der Oberfläche der Schmelzkappe übereinstimmt, damit durch die Temperatur der Schmelztröpfchen keine zusätzliche Störung des Temperaturfeldes in der Schmelzkappe verursacht wird. Da das Verhältnis zwischen Oberfläche und Masse der Tröpfchen erheblich größer ist als beim Schmelzfilm, besteht wegen des unterschiedlichen Wärmeaufnahme- bzw. Wärmeabgabevermögens nur in einem kleinen Bereich im Ziehofen Temperaturgleichheit in beiden Formen der Schmelze. Auch kann durch Erhöhen der Temperatur der Schmelzfilm zu dick werden, so daß die Schmelze auf dem Kristallstab 'überläuft'. Damit ist gezeigt, daß die Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren nicht mit

konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit erfolgen kann, da das nach der Bedingungsgleichung (20) geforderte stationäre Temperaturfeld für $v > 0$ nicht erzeugt werden kann.

Neben den physikalischen Schwierigkeiten, ein Temperaturfeld nach Bedingung (20) im Phasenumwandlungsgebiet zu erzeugen, treten auch sehr große technische Schwierigkeiten, ein Zusammenwirken aller Züchtungsparameter (Ziehgeschwindigkeit, Pulverzufuhr, Knallgasflamme, Ofentemperatur) mit ausreichender Stabilität wenigstens in einer der Bedingung (20) angenäherten Form zu erreichen. Um diese Schwierigkeiten zu verdeutlichen, sollen die stationären Temperaturfelder für $v = 0$ und $v = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sek}$ aus den Temperaturprofilen der Abbildung 4a berechnet werden. Hierzu müssen zunächst die Temperaturleitfähigkeit a , die Wärmeleitfähigkeit λ , die Wärmekapazität c und die Dichte ρ im Temperaturbereich des Phasenumwandlungsgebietes bekannt sein. Da die Kristallisation in einem Phasenumwandlungsgebiet stattfindet, dessen Temperaturbereich auf der absoluten Temperaturskala nicht den Bereich einschließt, der den Normalbedingungen der Stoffkonstanten entspricht, und das Verhalten des Rubins, wie bei seiner Wärmeleitfähigkeit bereits festgestellt wurde, im Phasenumwandlungsgebiet abweichen kann, müssen die dem Temperaturbereich des Phasenumwandlungsgebietes entsprechenden Werte berücksichtigt werden. Für diese Werte wird dann ein phasen- und temperaturunabhängiges Verhalten angenommen. In den Abbildungen 5 und 6 sind die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Die Werte dieser Diagramme beziehen sich auf reines Aluminiumoxid, da für den Rubin keine derartigen Werte existieren. Es kann jedoch angenommen werden, daß die geringe Dotierung mit Chromionen von 0,02 bis 0,05 Gew.% keine merkliche

Änderung dieser Werte ergibt. Da die Tabellenwerte nur bis zu einer Temperatur von etwa 2000 K bis 2100 K angegeben sind, wurden die Kurven bis zum Schmelzpunkt des Rubins von 2323 K extrapoliert. Die so ermittelten Werte für die Stoffkonstanten werden bei den Berechnungen eingesetzt. Die Dichte wurde auf Grund der relativen Längenänderung des Al_2O_3 berechnet. Für die Stoffkonstanten des Rubins erhält man somit die Werte:

Kristallisationstemperatur: $T_F = 2050^\circ\text{C}$

Kristallisationswärme: $L = 1069 \text{ J/g}$

Wärmeleitfähigkeit: $\lambda = 0,1 \text{ W/cm grad}$

spez. Wärmekapazität: $c = 1,45 \text{ J/g grad}$

Dichte: $\rho = 3,76 \text{ g/cm}^3$

(mit therm. Ausdehnungskoeffizienten nach Whittemore (8))

Temperaturleitfähigkeit: $a = \frac{\lambda}{\rho c} = 0,01834 \text{ cm}^2/\text{sek}$

Wie aus Gleichung (3) für β_2 hervorgeht, fehlt zur Berechnung dieses Exponenten der Verlustkoeffizient h . Dieser muß mit Hilfe der Temperaturverteilungen in Abbildung 4a ermittelt werden. Jede Temperaturverteilung enthält drei Meßpunkte. Da diese Temperaturen über einen Bereich gemessen wurden, in dem sich der Verlustkoeffizient sehr stark ändert (die Wärmestrahlung durch die Mantelfläche des Kristalles nimmt sehr stark ab), wird zur Ermittlung von h nur der erste Meßpunkt nach der Phasengrenze verwendet. Die Temperaturgradienten an der Phasengrenze ($x = s$) wurden abgeschätzt. Aus den Temperaturverteilungen der Abbildung 4a ergeben sich somit die Werte:

Kurve 1 : $T_1 = 1650^\circ\text{C}$; $\frac{dT}{dx}(s) = -2900 \text{ grad/cm}$

Kurve 2 : $T_2 = 1725^\circ\text{C}$; $\frac{dT}{dx}(s) = -2350 \text{ grad/cm}$

Kurve 3 : $T_3 = 1800^\circ\text{C}$; $\frac{dT}{dx}(s) = -1800 \text{ grad/cm}$

Mit der allgemeinen Lösung (4) und der Integrationskonstanten nach Gleichung (15) ist der Temperaturgradient an der Stelle $x = s$ im Kristall:

$$\frac{d\vartheta_s}{dx} = \frac{d\vartheta}{dx}(s) = -\beta T_F \quad (39)$$

Da sich der Verlustkoeffizient h bzw. die Verlustrate $h\vartheta$ in der stationären Temperaturfeldgleichung (2) auf die Umgebungstemperatur im Ziehofen bezieht, die als Temperaturursprung null gesetzt wurde, kann für die Kristallisationstemperatur nicht der Wert in Celsiusgraden in Gleichung (39) eingesetzt werden. Von dieser Temperatur muß zunächst die Ofentemperatur (in $^{\circ}\text{C}$) abgezogen werden. Diese ist bei den von Shiroki(7) gemessenen Temperaturverteilungen in Abbildung 4 nur für die Kurve 3 bekannt. Die maximale Temperatur im Afterheater betrug 1600°C . Damit ergibt sich für die Kurve 3 bzw. für die Berechnung des Temperaturfeldes einer Phasenumwandlung in einer auf 1600°C aufgeheizten Umgebung eine relative Kristallisationstemperatur von $T_F = 450$ grd und einer Temperatur im Abstand von $0,2$ cm im Kristall von $T_3 = 200$ grd. Setzt man diese Kristallisationstemperatur und den ermittelten Temperaturgradienten an der Phasengrenze für die Temperaturverteilung 3 in Gleichung (39) ein und löst nach β auf, erhält man:

$$\beta = 4 \text{ cm}^{-1} \quad (40)$$

Da $4ah \gg v^2$ ist, kann unter Berücksichtigung von (3) v bei der Berechnung von h aus β vernachlässigt werden. Für den Verlustkoeffizienten h ist dann:

$$\sqrt{\frac{h}{a}} = 4 \text{ cm}^{-1}$$

$$h = 16 \cdot a = 0,2934 \approx 0,3 \text{ sek}^{-1} \quad (41)$$

Zur Prüfung, ob mit dem so bestimmten Wert für den Verlustkoeffizienten h der gemessene Temperaturverlauf der Kurve 3 in Abbildung 4a in der Nähe der Phasengrenze beschrieben werden kann, wird die Temperatur T_3 berechnet. Die Temperaturverteilung im Kristall kann beschrieben werden mit:

$$\vartheta_s(x) = T_F e^{\beta_- s} e^{-\beta_- x} = T_F e^{-\beta_- (x-s)} \quad (42)$$

Setzt man die Werte $(x-s) = 0,2 \text{ cm}$, $\beta_- = 4 \text{ cm}^{-1}$ und $T_F = 450 \text{ grd}$ ein, erhält man für $\vartheta_s(0,2) = 202 \text{ grd}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der relativen Temperatur $T_3 = 200 \text{ grd}$ überein. Bei der Berechnung der anderen Meßpunkte der Kurve 3 ergeben sich jedoch große Abweichungen, die sich mit der Änderung des Verlustkoeffizienten h bei sinkender Temperatur erklären lassen. Da die Ofentemperaturen T_u für die Temperaturverteilungen 1 und 2 nicht bekannt sind, wird angenommen, daß der Verlustkoeffizient h an der Phasengrenze für alle Ofentemperaturen gleich ist. Nach Gleichung (39) können dann die relativen Kristallisationstemperaturen bestimmt werden, die in Gleichung (42) eingesetzt die relativen Temperaturen $\vartheta_{s1}(0,2)$ und $\vartheta_{s2}(0,2)$ ergeben. Mit den Beziehungen:

$$T_u [^\circ\text{C}] = T_F [^\circ\text{C}] - T_F [\text{grd}] \quad (43)$$

$$\text{und} \quad T_i [\text{grd}] = T_i [^\circ\text{C}] - T_u [^\circ\text{C}] \quad (44)$$

mit $i = 1,2$ und $T_u [^\circ\text{C}]$: Ofentemperatur

kann wiederum geprüft werden, ob mit dem Wert des Verlustkoeffizienten h die beiden gemessenen Temperaturverteilungen in Kurve 1 und 2 in der Nähe der Phasengrenze nach Gleichung (42) berechnet werden können.

Die Berechnungen ergeben:

$$\text{Kurve 1: } T_F = 725 \text{ grad} ; \vartheta_{s1} = 326 \text{ grad}$$

$$T_u = 1325 \text{ } ^\circ\text{C} ; T_1 = 325 \text{ grad}$$

$$\text{Kurve 2: } T_F = 587,5 \text{ grad} ; \vartheta_{s2} = 264 \text{ grad}$$

$$T_u = 1460 \text{ } ^\circ\text{C} ; T_2 = 265 \text{ grad}$$

$$\text{Kurve 3: } T_F = 450 \text{ grad} ; \vartheta_{s3} = 202 \text{ grad}$$

$$T_u = 1600 \text{ } ^\circ\text{C} ; T_3 = 200 \text{ grad}$$

Diese Berechnungen zeigen, daß unter der Voraussetzung der Temperaturunabhängigkeit der Stoffkonstanten das Temperaturfeld in der unmittelbaren Umgebung der Phasengrenze mit den entwickelten Gleichungen im Kristall gut beschrieben werden kann.

Zur Verdeutlichung der Veränderungen des Temperaturfeldes im Phasenumwandlungsgebiet, wenn $B_1 = 0$ und $B_1 > 0$ bzw. $v = 0$ und $v > 0$ ist, sollen nun noch der Wärmestrom w und die Temperatur an der Oberfläche der Schmelzkappe $\vartheta_1(0)$ berechnet werden. Bei den Berechnungen wird davon ausgegangen, daß die Kristallisation im nichtstationären Temperaturfeld stattfindet, d.h. im Temperaturfeld der Schmelzkappe sei die Integrationskonstante $B_1 = 0$. Zur Vereinfachung der Rechnung wird wieder in den Exponenten β_2 die Geschwindigkeit v vernachlässigt, da mit $v = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sek}$

$$4 \cdot ah \gg v^2 \quad \text{und} \quad \sqrt{4 \cdot ah} \gg v$$

und

$$\sqrt{h/a} \approx \beta_+ \approx \beta_- = \beta = 4 \text{ cm}^{-1} \quad (45)$$

gesetzt werden kann.

Ist $B_1 = 0$, gilt nach Gleichung (24) und Gleichung (39):

$$w = \lambda \beta T_F e^{\beta s} = -\lambda \frac{d\vartheta}{dx}(s) e^{\beta s} \quad (46)$$

Die Temperaturgradienten $\frac{d\vartheta}{dx}(s)$ sind die aus den Temperaturverteilungen der Abbildung 4a Temperaturgradienten an der Phasengrenze. Für den Ort der Phasengrenze wird eine mittlere Schmelzfilmdicke von $s = 0,0125$ cm angenommen. Der Wärmestrom w , der durch die Oberfläche des Schmelzfilms in den Stab aus Schmelze und Kristall fließt, ist dann für die drei Temperaturverteilungen:

$$w_1 = 305 \text{ J/cm}^2\text{sek}$$

$$w_2 = 247 \text{ J/cm}^2\text{sek}$$

$$w_3 = 189 \text{ J/cm}^2\text{sek}$$

Aus dem Wärmestrom w für $v = 0$ kann nach Gleichung (32) die Temperatur an der Oberfläche der Schmelzkappe $\vartheta_1^0(0)$ berechnet werden. Es ergeben sich die Temperaturen:

$$\vartheta_1^0(0)_1 = 762,5 \text{ grad}$$

$$\vartheta_1^0(0)_2 = 617,5 \text{ grad}$$

$$\vartheta_1^0(0)_3 = 472,5 \text{ grad}$$

Für $B_1 > 0$ wird angenommen, daß sich der Wärmestrom w an der Stelle $x = 0$ nicht ändert. Mit der Vernachlässigung (45) wird aus Gleichung (21):

$$\frac{2(\lambda \beta T_F e^{\beta s} - w)}{e^{-\beta s} + e^{\beta s}} = L \varrho v \quad (47)$$

$$w = (\lambda \beta T_F - \frac{L \varrho v}{2}) e^{\beta s} - \frac{L \varrho v}{2} e^{-\beta s} \quad (48)$$

Durch Einsetzen verschiedener Werte s findet man für $v = 3 \cdot 10^{-4}$ cm/sek :

$$s_1 = 0,0136 \text{ cm}$$

$$s_2 = 0,0137 \text{ cm}$$

$$s_3 = 0,0138 \text{ cm}$$

Mit den Werten für s bei $v = 3 \cdot 10^{-4}$ cm/sek und $B_1 > 0$ kann nun die Temperatur $\vartheta_1(0)$ für ein stationäres Temperaturfeld angegeben werden. Nach Gleichung (37) gilt mit (45):

$$\vartheta_1(0) = \frac{w}{\lambda\beta} + 2B_1 \quad (49)$$

Mit der Vernachlässigung (45) ergibt B_1 nach Gleichung (13)

$$B_1 = \frac{\lambda\beta T_F - we^{-\beta s}}{\lambda\beta(e^{-\beta s} + e^{\beta s})} \quad (50)$$

In die Gleichung (49) eingesetzt, folgt:

$$\vartheta_1(0) = \frac{w}{\lambda\beta} + 2 \frac{\lambda\beta T_F - we^{-\beta s}}{\lambda\beta(e^{-\beta s} + e^{\beta s})} \quad (51)$$

Mit den Werten von s für $B_1 > 0$ erhält man die Temperaturen:

$$\vartheta_1(0)_1 = 763,7 \text{ grad}$$

$$\vartheta_1(0)_2 = 618,7 \text{ grad}$$

$$\vartheta_1(0)_3 = 473,7 \text{ grad}$$

Vergleicht man die Temperaturen $\vartheta_1^0(0)$ mit den zugehörigen Temperaturen $\vartheta_1(0)$, ergeben sich Temperaturunterschiede von etwa 1,2 grad . Bei so geringen Änderungen der Oberflächentemperatur des Schmelzfilms ist ein Anpassen

des Temperaturfeldes in der Schmelzkappe des Stabes an die stationäre Temperaturverteilung nach Bedingung (21) nicht durchführbar, da sich die Wärmetönung der Knallgasflamme durch Schwankungen des Gas- und Pulverstromes mindestens in der gleichen Größenordnung verändert.

Trotz der geringen Änderung der Oberflächentemperatur des Schmelzfilmes müssen bei der Rubinsynthese nach Verneuil die Züchtungsbedingungen sehr genau eingestellt und eingehalten werden. Dies wird sofort deutlich, wenn man in Gleichung (47) den Ort der Phasengrenze variiert. Eine solche Variation bei konstanter Ziehgeschwindigkeit entspricht einer Änderung der Schmelzfilmdicke. Läßt man die Schmelzfilmdicke um etwa 7μ um den Sollwert schwanken, das sind etwa 5 %, ergeben sich bei einer konstanten Ziehgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ cm/sek Schwankungen der Kristallisationsgeschwindigkeit um 60 bis 100 %.- (Auf der rechten Seite der Gleichung (47) steht der durch die freiwerdende Kristallisationswärme L in der Phasengrenze erzeugte Wärmestrom LQv , der proportional der Kristallisationsgeschwindigkeit ist, deren Betrag im stationären Fall gleich dem der Ziehgeschwindigkeit ist. Variiert man s , muß das v in LQv vom v der linken Seite der Gleichung unterschieden werden.)- Diese Empfindlichkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit gegenüber Veränderungen der Schmelzfilmdicke nimmt mit steigender Ofentemperatur geringfügig ab. Dieses Verhalten der Kristallisationsgeschwindigkeit erklärt die Inhomogenitäten in den Kristallen, die durch Schwankungen oder Veränderungen der Züchtungsparameter verursacht werden. Doch gibt dieses Verhalten noch keine Erklärung zum Entstehen der periodischen Inhomogenitäten im Kristall, da sie bei allen Züchtungsverfahren zu beobachten und in der Periode ähnlich sind. Außerdem hängen sie nicht von der Stabilität der Züchtungsbedingungen ab, abgesehen von der Stetigkeit ihrer Periodizität.

3. Die Kristallisationsgeschwindigkeit bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, läßt das Verhalten des Wärme- und Stofftransportes aus der Knallgasflamme darauf schließen, daß im Phasenumwandlungsgebiet des Kristallstabes mit seiner Schmelzkappe kein stationäres Temperaturfeld erzeugt werden kann, das die Bedingung (21) erfüllt, so daß der Kristall mit konstanter Geschwindigkeit wachsen kann. Das bedeutet, daß der Rubin in einem zeitabhängigen Temperaturfeld wächst, in dem sowohl der Ort der Phasengrenze als auch die Kristallisationsgeschwindigkeit zeitabhängig sind:

$$s = X(t) \quad \text{und} \quad v_s(t) = \frac{dX}{dt} \quad (52)$$

Das Verhalten der Kristallisationsgeschwindigkeit soll im Folgenden näherungsweise untersucht werden. Für diese Untersuchung wird angenommen, daß die Kristallzucht schon so lange andauert, daß alle Störungen, die zu Beginn des Züchtens auftreten können, abgeklungen sind (z.B. Dickenänderung der Kristallbirne beim Anwachsen des Kristalles auf einem Keimkristall). Ebenso sollen zunächst die Einflüsse von Verunreinigungen bzw. von Dotierungsstoffen auf das Kristallwachstum sowie Unterkühlungseffekte vernachlässigt werden.

Betrachtet man die beiden zeit- und ortsabhängigen Wärmeströme im Schmelzfilm und im Kristall, so muß an der Phasengrenze ihre Differenz wie im stationären Fall gleich dem Wärmestrom sein, den die freiwerdende Kristallisationswärme verursacht:

$$\dot{q}_s(X) - \dot{q}_l(X) = L\varrho \frac{dX}{dt} = -\lambda \left(\frac{\partial \vartheta_s}{\partial x} - \frac{\partial \vartheta_l}{\partial x} \right)_{x=X(t)} \quad (53)$$

Nach den experimentellen Erfahrungen wird mit aufeinander abgestimmten konstanten Züchtungsparametern (Pulverzufuhr, Gaszufuhr, Ziehgeschwindigkeit und Temperatur im Afterheater) eine konstante mittlere Kristallisationsgeschwindigkeit erreicht, deren Betrag gleich dem der Ziehgeschwindigkeit ist. Das bedeutet bei nichtstationärem Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet, daß sich die Kristallisationsgeschwindigkeit periodisch ändert. Nach Gleichung (53) muß deshalb die Differenz der Wärmeströme beziehungsweise die Differenz der Temperaturgradienten in Kristall und Schmelze an der Phasengrenze eine periodische Funktion sein. Die Differenz der Temperaturgradienten in Schmelze und Kristall an der Phasengrenze schwankt somit zwischen einem minimalen und einem maximalen Wert. Da in dieser Betrachtung nur die Periodizität der Kristallisationsgeschwindigkeit untersucht werden soll und nicht das tatsächliche zeitabhängige Verhalten der Wärmeströme an der Phasengrenze mit dem daraus resultierenden Verhalten der Kristallisationsgeschwindigkeit, kann in erster Näherung angenommen werden, daß das periodische Verhalten der Differenz der Wärmeströme an der Phasengrenze harmonisch ist. Für diese Untersuchung genügt es deshalb, die maximale und die minimale Differenz der Temperaturgradienten zu kennen. Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, genügt das durch die Knallgasflamme im Schmelzfilm erzeugte Temperaturfeld nicht der Bedingung (20) bzw. (21) für eine konstante Kristallisationsgeschwindigkeit. Von der Erzeugung des Temperaturfeldes im Schmelzfilm aus betrachtet, kann sich deshalb ein stationäres Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet nur einstellen, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit $v_s = 0$ ist. Das ist aber nur möglich, wenn gleichzeitig die Ziehgeschwindigkeit $v = 0$ ist, da für $v > 0$ durch das betrachtete Temperaturfeld Stoff transportiert wird, der bei der Temperatur T_F eine Phasenumwandlung

erleidet und die Kristallisationswärme L freisetzt. (In Gleichung (20) bzw. (21) sind, wie bei der Betrachtung der Empfindlichkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit bei Dickeschwankungen des Schmelzfilms im letzten Abschnitt, Ziehgeschwindigkeit v und Kristallisationsgeschwindigkeit v_s unterschieden. Im Produkt Lgv ist die Geschwindigkeit v der Betrag der Kristallisationsgeschwindigkeit v_s .) Betrachtet man vom Einfluß der freiwerdenden Kristallisationswärme auf das Temperaturfeld aus die Bedingung für stationäre Verhältnisse im Phasenumwandlungsgebiet, muß sich gerade die durch die Knallgasflamme bei konstantem Wärmestrom w in den Schmelzfilm festgelegte Temperatur an der Oberfläche des Schmelzfilmes und die Schmelzfilmdicke vergrößern, da nach Gleichung (17) der Wärmestrom im Kristall an der Phasengrenze durch die Stoffkonstanten und die Ziehgeschwindigkeit festgelegt ist. Das bedeutet, daß Knallgasflamme und Phasenumwandlung das Temperaturfeld des Schmelzfilmes entgegengerichtet beeinflussen. Das Verhalten der Temperaturgradienten kann somit angegeben werden. Berücksichtigt man dabei die bei Ueda (10) und Müller u.a. (13) u.a. gemessenen Temperaturschwankungen während der Kristallzucht und vernachlässigt man den Effekt der Unterkühlung, kann man in erster Näherung davon ausgehen, daß der Temperaturgradient in der Schmelze an der Phasengrenze zwischen dem Wert Null und dem Wert, der gleich dem Temperaturgradienten im Kristall an der gleichen Stelle entspricht, schwankt, während sich der Temperaturgradient im Kristall an der Phasengrenze nicht ändert.

$$\left| \frac{d\vartheta_s}{dx} \right| \geq \left| \frac{\partial \vartheta_1}{\partial x} \right| \geq 0 \quad (54)$$

(Tatsächlich wird sich auch der Temperaturgradient im Kristall verändern, doch ändert dies nichts am Verhalten

der Differenz der Temperaturgradienten. Wie man sich leicht klarmachen kann, hat bei maximalem Absolutbetrag des Temperaturgradienten im Kristall der Temperaturgradient in der Schmelze seinen Minimalwert, während bei minimalem Absolutbetrag des Temperaturgradienten im Kristall der maximale Betrag des Temperaturgradienten in der Schmelze erreicht wird.)

Damit schwankt die Differenz der beiden Temperaturgradienten zwischen:

$$\left| \frac{d\vartheta_s}{dx} \right| \geq \left| \frac{\partial \vartheta_s}{\partial x} - \frac{\partial \vartheta_l}{\partial x} \right| \geq 0 \quad (55)$$

für $x = X(t)$
und $0 \geq t \geq \tau$

mit τ der Zeitdauer einer Wachstumsperiode.

Aus den Gleichungen (3), (4) und (15) folgt für den Temperaturgradienten im Kristall an der Phasengrenze:

$$\frac{d\vartheta_s}{dx} = - \frac{\sqrt{v^2 + 4ah} - v}{2a} T_F \quad (56)$$

Zur Beschreibung der Periodizität wird nun angenommen, daß diese periodische Änderung harmonisch sei. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sei außerdem die Differenz der beiden Temperaturgradienten gerade null. Beachtet man noch, daß sich die Richtung des Wärmestromes bei Vernachlässigung der Unterkühlung während einer Wachstumsperiode nicht umkehren kann, ergibt sich für die Differenz der Temperaturgradienten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_s}{\partial x} - \frac{\partial \vartheta_l}{\partial x} &= \frac{d\vartheta_s}{dx} \frac{1}{2} (1 - \cos \omega t) \\ &= - \frac{1}{2} T_F \frac{\sqrt{v^2 + 4ah} - v}{2a} (1 - \cos \omega t) \end{aligned} \quad (57)$$

Setzt man Gleichung (57) in Gleichung (53) ein, erhält man für die periodische Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit:

$$\frac{dX}{dt} = v_s(t) = \frac{\lambda T_F}{2Lq} \cdot \frac{\sqrt{v^2 + 4ah} - v}{2a} (1 - \cos \omega t) \quad (58)$$

$$= \frac{c T_F}{4L} (\sqrt{v^2 + 4ah} - v) (1 - \cos \omega t) \quad (59)$$

$$= \frac{c T_F}{2L} (\sqrt{v^2 + 4ah} - v) \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega t\right) \quad (60)$$

Aus Gleichung (60) läßt sich die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit berechnen:

mit

$$\overline{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega t\right)} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega t\right) dt = \frac{1}{2}$$

wird der Mittelwert der Kristallisationsgeschwindigkeit:

$$\overline{\frac{dX}{dt}} = \bar{v}_s = \frac{c T_F}{4L} (\sqrt{v^2 + 4ah} - v) = v_s \quad (61)$$

Die Gleichung (59) lautet dann:

$$\frac{dX}{dt} = v_s(t) = v_s (1 - \cos \omega t) \quad (62)$$

Gleichung (62) ist eine Näherungsgleichung für das periodische Verhalten der Kristallisations- bzw. Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rubinzücht nach dem Verneuil-Verfahren. Ein gleichmäßiges Kristallwachstum kann beim Verneuil-Verfahren nur erreicht werden, wenn der Betrag des Mittelwertes der Wachstumsgeschwindigkeit v_s gleich

ist dem Betrag der Ziehgeschwindigkeit v :

$$v = v_s = \frac{c_{TF}}{4L} (\sqrt{v^2 + 4ah} - v) \quad (63)$$

Aus Gleichung (62) kann durch Integration die Wanderung der Phasengrenze im Stab berechnet werden. Für den Ort der Phasengrenze erhält man:

$$X(t) = v_s(t - \frac{1}{\omega} \sin \omega t) \quad (64)$$

$$= \frac{c_{TF}}{4L} (\sqrt{v^2 + 4ah} - v)(t - \frac{1}{\omega} \sin \omega t) \quad (65)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (62) und (64) kann das periodische Wachstum der Kristalle beschrieben werden. Unter Berücksichtigung des in Kapitel I diskutierten Einbauverhaltens von Inhomogenitäten in die Kristalle können jetzt die Ursachen für den Einbau der periodischen Inhomogenitäten in die Kristalle erklärt werden.

Zur Berechnung der periodisch sich ändernden Kristallisationsgeschwindigkeit nach Gleichung (62) muß für die drei Temperaturverteilungen in Abbildung 4a neben der Ziehgeschwindigkeit die Kreisfrequenz dieser Periode bekannt sein. Diese kann aus der mittleren Zahl der Anwachsstreifen pro Zentimeter im Kristall und der Ziehgeschwindigkeit ermittelt werden. Den drei Temperaturverteilungen von Shiroki (3) in Abbildung 4 werden mit wachsender Ofentemperatur die geschätzten Linienzahlen von 900, 600 und 300 Linien/cm zugeordnet, die den Linienzahlen eigener Messungen an Rubinkristallen, die mit ähnlichen Ofentemperaturen gezüchtet wurden, entsprechen. Eine solche Schätzung kann auch deshalb durchgeführt werden, da sowohl bei Shiroki (3) als auch in den eigenen Ziehversuchen eine Ziehgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ cm/sek (etwa 10 mm/h) eingestellt war.

Die sich aus diesen Werten ergebenden Wachstumsperioden und Kreisfrequenzen sind:

$$\text{Kurve 1: } \tau_1 = 3,7 \text{ sek} ; \quad \omega_1 = 1,7 \text{ sek}^{-1}$$

$$\text{Kurve 2: } \tau_2 = 5,6 \text{ sek} ; \quad \omega_2 = 1,12 \text{ sek}^{-1}$$

$$\text{Kurve 3: } \tau_3 = 11,1 \text{ sek} ; \quad \omega_3 = 0,57 \text{ sek}^{-1}$$

Damit kann der zeitliche Verlauf der Kristallisationsgeschwindigkeit und die Wanderung der Phasengrenze während einer Kristallisationsperiode bezüglich des Kristalles und bezüglich des Temperaturfeldes (wenn man in den Gleichungen (62) und (64) v_s bzw. v_{st} abzieht) angegeben werden. In den Abbildungen 7 bis 9 sind für die in Abbildung 4a wiedergegebenen Temperaturverteilungen das Verhalten der Phasengrenze und der Kristallisationsgeschwindigkeit dargestellt.

4. Die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Züchtungsbedingungen bei der Rubinzucht nach Verneuil

Wie bereits erwähnt wurde, werden bei verschiedenen Züchtungsverfahren nahezu die gleichen Ziehgeschwindigkeiten eingehalten. In den so gezüchteten Kristallen können die gleichen Inhomogenitäten mit gleicher oder ähnlicher Periodizität beobachtet werden. Diese Inhomogenitäten lassen auf ein ähnliches periodisches Wachstumsverhalten in den verschiedenen Züchtungsverfahren schließen. Die Ursache hierfür sind die nichtstationären Temperaturfelder in Schmelze und Kristall an der Phasengrenze, da die Stabilitätsbedingung (21) nicht erfüllt ist. Geht man davon aus, daß bei der Rubinzucht nach Verneuil die Forderungen der Bedingung (21) nicht realisierbar sind, so werden die Bedingung und die Möglichkeiten

zur Verbesserung der Züchtungsbedingungen, um die periodischen Inhomogenitäten in den Rubinen zu vermindern, bestimmt durch die periodisch sich ändernde Kristallisationsgeschwindigkeit v_s nach Gleichung (62) und durch die Beziehung (61) zwischen der mittleren Kristallisationsgeschwindigkeit v_s , der Ziehgeschwindigkeit v , den Stoffkonstanten und der Ofentemperatur (durch die relative Kristallisationstemperatur). Um die periodischen Inhomogenitäten im Kristall zu vermindern, darf sich die Kristallisationsgeschwindigkeit während einer Wachstumsperiode nur wenig ändern. Das kann erreicht werden, indem man versucht, die Periode der Kristallisationsgeschwindigkeit in Gleichung (62) zu vermindern und/oder die Amplitude der periodisch sich ändernden Geschwindigkeit zu verkleinern.

Geht man zunächst davon aus, daß die Ziehgeschwindigkeit nicht verändert werden soll, kann auch die Amplitude der Kristallisationsgeschwindigkeit nicht verändert werden, da die Ziehgeschwindigkeit v gleich der mittleren Kristallisationsgeschwindigkeit v_s sein muß. Es muß deshalb versucht werden, die Wachstumsperiode zu vergrößern. Vergleicht man die aus der Dichte der Anwachsstreifen (Streifen/cm) berechneten Wachstumsperioden und Frequenzen in Abschnitt 3 mit den zugehörigen relativen Kristallisationstemperaturen bzw. Ofentemperaturen in Abschnitt 2, stellt man fest, daß mit sinkender relativer Kristallisationstemperatur die Periode wächst und damit die Kreisfrequenz sinkt. Daraus folgt, daß zur Verbesserung des Wachstumsverhaltens die Temperatur im Ziehofen erhöht werden muß. Die Verminderung der periodischen Inhomogenitäten durch Erhöhen der Ofentemperatur kann bei den Anwachsstreifen der Rubine in Abbildung 2 beobachtet werden. Es ist deutlich die Verringerung der Konzentrationsunterschiede des Dotierungsstoffes zwischen hellen und dunklen Streifen zu erkennen. Im Laserrubin, der in einer Anlage

mit verbesserter Ofenisolation gezüchtet wurde, hat sich auch die Dichte der Anwachsstreifen gegenüber dem Schmuckrubin verringert. Die Anwachsstreifen der Rubine, die mit einem Afterheater gezüchtet wurden, der auf etwa 1700°C aufgeheizt war, können unter dem Mikroskop nur noch sehr schwer identifiziert werden, da die Helligkeitsunterschiede und damit die Schwankungen der Chromionenkonzentration in den Rubinen sehr gering sind. Der Einsatz eines Afterheaters bei der Rubinzucht nach Verneuil führt, wie bei den anderen Züchtungsverfahren, zu einer deutlichen Verbesserung der Homogenität der Kristalle. Dies ist auf die Vergrößerung der Wachstumsperiode und die damit verbundene Verminderung der zeitlichen Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen.

Beim Verneuil-Verfahren ist es allerdings nicht möglich, durch Erhöhen der Ofentemperatur die Homogenität der Rubine beliebig zu verbessern. Dieser Verbesserungsmethode sind verfahrenstechnische Grenzen gesetzt. Auf dem Kristallstab kann nur ein sehr dünner Schmelzfilm stabil existieren. Wird die Schmelzfilmdicke vergrößert, z.B. durch zu große Tröpfchenzufuhr, fließt die Schmelze über den Rand der Kappe ab. Dies kann auch bei einer zu großen Kristallisationsperiode geschehen, wenn die Wachstumsperiode so vergrößert wird, daß während der Wachstumsphase mit $v_s(t) < v_s$ durch den stetigen Tröpfchenstrom der Schmelzfilm seine kritische Höhe überschreitet. Geschieht dies, kann durch den Abfluß der Schmelze der verbleibende Schmelzfilm so dünn sein, daß während der zweiten Wachstumsphase die Kristallisation behindert ist und im Kristall Inhomogenitäten eingebaut werden. Beim Erhöhen der Ofentemperatur muß auch auf größtmögliche Konstanz der Pulver- und Gaszufuhr geachtet werden, da das Wachstumsverhalten gerade bei hohen Ofentemperaturen sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen reagiert, wie zum Beispiel das Verändern der Wärmetönung der Knallgasflamme durch Schwankungen bei der

Pulverzufuhr. Diese Empfindlichkeit konnte nicht nur beim Einsatz eines Afterheaters sondern auch bei gut isolierten Öfen ohne Heizung beobachtet werden. Beim Züchten sehr langer Kristallstäbe wurde das gleichmäßige Wachsen der Kristalle durch Schwankungen der Luftfeuchtigkeit beeinflusst. Zum Beispiel mußte jeder lange Kristall am Morgen, wenn der Taupunkt erreicht wurde, nachgeregelt werden, auch wenn er während der Nachtstunden ohne Regelung störungsfrei gewachsen war. Diese Empfindlichkeit kann mit dem Abflachen des Temperaturgradienten im Phasenumwandlungsgebiet erklärt werden. Ändert sich zum Beispiel die Temperatur in der Knallgasflamme durch ungleichmäßige Pulverzufuhr, wird die dadurch verursachte Verschiebung der Phasengrenze bei flachem Temperaturgradienten größer sein als bei steilem.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Dichte und Intensität periodischer Inhomogenitäten ist, die Ziehgeschwindigkeit zu erhöhen. Zum Beispiel verringert sich die Zahl der Anwachsstreifen pro Zentimeter, wenn die Ziehgeschwindigkeit erhöht wird (10,13). Diese Methode ist jedoch nur in einem sehr kleinen Geschwindigkeitsbereich möglich, da die Kristalle bezüglich der wachstumskinetischen Forderung bereits an der oberen Geschwindigkeitsgrenze gezüchtet werden. Nach Tschernow (9) ergeben sich bei der Kristallzucht aus der Schmelze auf Grund der Diffusionskoeffizienten von 10^{-9} bis 10^{-12} cm²/sek und einer charakteristischen Stärke der sich ablagernden Schicht von etwa 10^{-6} cm maximale Kristallisationsgeschwindigkeiten von 10^{-3} bis 10^{-6} cm/sek, um ein homogenes Kristallwachstum zu ermöglichen.

Meistens ist es jedoch so, daß die mittlere Kristallisationsgeschwindigkeit nicht verändert werden soll, da sie sich sowohl züchtungstechnisch in Bezug auf die Stabilität der Züchtungsparameter als auch wachstumskinetisch

bezüglich der Perfektion der Kristalle als günstig erwiesen hat. So wurde zum Beispiel die Ziehgeschwindigkeit bei der Rubinsynthese mit entsprechender Anpassung aller übrigen Züchtungsparameter verändert. Diese Veränderungen ergaben jedoch keine Verbesserung der Homogenität der Kristalle. Die Änderung der mittleren Kristallisationsgeschwindigkeit führte außerdem zu instabilem Wachstumsverhalten, was sich besonders bei großen Kristallen mit langer Züchtungsdauer bemerkbar machte. Bei einer Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit über etwa 15 mm/h oder einer Erniedrigung unter etwa 7 mm/h konnten weder die Dicke der Rubinbirnen noch der Ort der Schmelzkappe über einen Zeitraum von mehr als 5 Stunden fixiert werden. Dieses Verhalten kann nach Gleichung (61) erklärt werden. Nach Gleichung (61) sinkt mit wachsender Ziehgeschwindigkeit die Amplitude der periodisch sich ändernden Kristallisationsgeschwindigkeit. Diese ist aber gerade die mittlere Kristallisationsgeschwindigkeit, die sich zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Phasenumwandlung mit steigender Ziehgeschwindigkeit erhöhen muß. Das bedeutet, daß das periodische Wachstum der Kristalle 'aus dem Takt' kommt. Die experimentellen Ergebnisse lassen deshalb darauf schließen, daß bei einer Ziehgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ cm/sek (etwa 10 mm/h) das periodische Wachstumsverhalten des Rubins den Züchtungsbedingungen, insbesondere dem zeitlichen Verhalten der Temperaturfelder in Schmelze und Kristall angepaßt ist. Deshalb wurde immer versucht, bei einer Änderung der Verneuil-Anlage durch Verändern der übrigen Züchtungsparameter die optimale Ziehgeschwindigkeit wieder einzustellen.

So mußten beispielsweise bei einer Veränderung der Öfen und beim Züchten mit einem Afterheater das Gasgemisch, die Durchflußmenge des Gases und der Abstand zwischen Knallgasflamme und Schmelzkappe neu aufeinander abgestimmt werden. Die Veränderung der Ofenform war deshalb

notwendig geworden, da beim Züchten sehr langer Rubine (es wurden zwischen 20 und 35 cm lange Rubinstäbe gezüchtet) in sehr gut isolierten Öfen während des Ziehens etwa in der Höhe der Schmelzkappe des Kristalles ein Ring aus Kristallpulver an der inneren Ofenwand ansinterte. Dadurch verkleinerte sich während des Züchtens langsam der Ofenquerschnitt und behinderte eine gleichmäßige Kristallzucht. Als Ursache wird vermutet, daß der durch den Kristall an dieser Stelle plötzlich verringerte Ofenquerschnitt zu einem Gasstau führt, und die Schmelzkappe einen Teil der Flamme mit Schmelztröpfchen gegen die Ofenwand drückt. Durch die verbesserte Ofenisolation ist die Innenwand des Ofens heißer als vorher, und damit auch der radiale Temperaturgradient an dieser Stelle im Ofen kleiner. Dadurch können Schmelztröpfchen oder teilweise geschmolzenes Pulver an der Ofenwand festsintern. Durch diesen nach innen wachsenden Sinterring wird der Ofenquerschnitt immer weiter verengt. Dadurch steigt der Staudruck in der Brennerkammer, so daß sich die Knallgasflamme verkleinert und gleichsam von der Schmelzkappe zurückweicht. Deshalb wurde der Innendurchmesser des Ofens ab der Schmelzkappe des Kristalles vergrößert, so daß der effektive Ofenquerschnitt bei einer mittleren Dicke aller gezüchteten Rubine von etwa 20 mm im ganzen Ofen gleich bleibt. Es ist einleuchtend, daß dadurch das Temperaturfeld im Ofen verändert wurde und deshalb die Züchtungsparameter neu abgestimmt werden mußten.

Nach Gleichung (61) müßte sich durch Erhöhen der Ofentemperatur ebenfalls die Amplitude der periodisch sich ändernden Kristallisationsgeschwindigkeit verkleinern, ein Effekt der ausgeschlossen wurde, da die Ziehgeschwindigkeit gleich der mittleren Kristallisationsgeschwindigkeit sein muß. Dieser Widerspruch kann leicht erklärt werden. Die Stoffkonstanten und die Ziehgeschwindigkeit wurden

unter der sehr vereinfachenden Annahme in Gleichung (57) eingeführt, daß der Temperaturgradient im Kristall zeitlich konstant ist, und daß die periodische Änderung der Kristallisationsgeschwindigkeit harmonisch ist. Dadurch werden die tatsächlichen Einflüsse der sich ändernden Temperaturfelder in Schmelze und Kristall beziehungsweise ihrer Temperaturgradienten an der Phasengrenze verdeckt, so daß nur die Wirkungsweise einzelner Größen sehr grob angenähert wiedergegeben wird. Dies wird deutlich, wenn man diese Wirkungsweise mit den experimentellen Befunden vergleicht. Zum Beispiel kann man beim Verneuil-Verfahren ohne nachzuregeln von der günstigsten Ziehgeschwindigkeit erheblich abweichen, ohne das Kristallwachstum sofort sichtbar zu stören. Errechnet man nach Gleichung (56) den Exponentialkoeffizienten β und vergleicht ihn mit dem in Abschnitt 2 ermittelten Wert, so ist letzterer etwa um den Faktor 100 größer als der nach Gleichung (56). Dies macht deutlich, daß die hier entwickelten periodischen Gleichungen nicht zur Berechnung des tatsächlichen Wachstumsverhaltens geeignet sind, sondern nur eine Betrachtung der Wirkungsweise einzelner Einflußgrößen auf das periodische Wachstumsverhalten zulassen. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß in der bisherigen Betrachtung der Einfluß der Unterkühlung auf das Wachstumsverhalten vernachlässigt wurde, obwohl dieser auch bei der Rubinsynthese nach Verneuil an der Form der Anwachsstreifen deutlich zu beobachten ist.

5. Die Unterkühlung der Schmelze während der Kristallisation

In der bisherigen Untersuchung wurde das Unterkühlen der Schmelze während der Kristallisation nicht berücksichtigt, da die periodischen Änderungen der

Kristallisationsgeschwindigkeit, der Versetzungsdichte und der Verteilung des Dotierungsstoffes im Rubin auch ohne den Effekt der Unterkühlung erklärt werden können. Die in der Literatur zu findenden unterschiedlichen Auffassungen (10,13,14,15,23,24,25) sind darin begründet, daß die Eigenschaften der Anwachsstreifen - ihre Breite und die Verteilung der Dislokationen und des Dotierungsstoffes - durch den Grad der Unterkühlung beeinflußt werden können. Dieser Einfluß kann daher zu der Annahme führen, daß die Unterkühlung die Ursache des periodischen Kristallwachstums und damit der periodischen Inhomogenitäten im Kristall ist.

Als Unterkühlung bezeichnet man die Erscheinung, daß eine Schmelze unter ihre Kristallisationstemperatur abgekühlt werden kann, ohne daß eine Phasenumwandlung stattfindet. Dieses Verhalten einer Schmelze tritt wachstumskinetisch betrachtet dann auf, wenn die zu Beginn einer Kristallisationsperiode bestehende Zustandsverteilung der Teilchen in der Schmelze vor der Phasengrenze, d.h. eine für die Kristallisation günstige, nach einer Periode nicht wieder besteht. Dann sinkt aus Mangel an 'richtigen' Teilchen die Kristallisationsgeschwindigkeit weiter ab.

In der Wachstumskinetik der Kristallzucht wird allgemein angenommen, daß zur Phasenumwandlung eine wenn auch geringe Unterkühlung der Schmelze notwendig ist. Dieses Verhalten wird durch Temperaturmessungen an der Phasengrenze während der Kristallisation bestätigt (10,13). Wie weit die Schmelze während der Phasenumwandlung periodisch unterkühlt wird, hängt vom Temperaturfeld bzw. den Temperaturgradienten in Schmelze und Kristall ab, da diese den Wärmestrom aus dem Phasenumwandlungsgebiet und die thermodynamische Zustandsverteilung der Teilchen in der Schmelze bestimmt. Neben diesem Kriterium für den

Grad der Unterkühlung wird dieser auch durch die Konzentration von Verunreinigungen und durch mechanische Störungen der Schmelze beeinflusst. Aus der Versetzungsdichte und der Verteilung des Dotierungsstoffes in einem Kristall kann nicht auf den Grad der Unterkühlung seiner Schmelze während seiner Zucht geschlossen werden. Diese Eigenschaften spiegeln nur das wachstumskinetische Verhalten eines Stoffes bzw. eines Dotierungsmaterials bezüglich der Kristallisationsgeschwindigkeit wieder. Allerdings kann aus den Schwankungen der Anwachsstreifenbreite und den Schwankungen in der Verteilung der Dislokationen und des Dotierungsstoffes in den Anwachsstreifen auf das Vorhandensein der Unterkühlung geschlossen werden. Diese Unregelmäßigkeiten weisen auf Schwankungen und Veränderungen der Züchtungsbedingungen hin, worauf gerade die Unterkühlung besonders empfindlich reagiert. Vergleicht man in Abbildung 2 die Anwachsstreifen des Rubins, der in einer Verneuil-Anlage zur Edelsteinproduktion hergestellt wurde, mit denen des Kristalles aus einer verbesserten Anlage, erkennt man die Verbesserung der Stabilität der Züchtungsparameter an den gleichmäßigeren Streifen und deren Abständen im zweiten gegenüber dem ersten Kristall.

Will man den Grad der Unterkühlung bestimmen, muß die Temperaturverteilung auf beiden Seiten der Phasengrenze gemessen werden. Bei Stoffen mit niedriger Kristallisationstemperatur wurde so der Grad der Unterkühlung bestimmt (10,13). Für Stoffe, deren Kristallisationstemperatur über etwa 2000 K liegt, sind keine derartigen Messungen bekannt, da die Lebensdauer geeigneter Temperaturmeßgeräte (z.B. der Thermoelemente) unter diesen extremen Bedingungen nicht ausreicht. Auch eine pyrometrische Bestimmung der Temperatur an der Phasengrenze ist nicht mehr möglich, da sich der Ort der Phasengrenze gerade

wegen der Wärmestrahlung einer Beobachtung entzieht. Es kann jedoch aus dem ähnlichen Kristallisationsverhalten der Stoffe mit niedriger und hoher Kristallisationstemperatur und dem ähnlichen Verhalten der Inhomogenitäten auf die Unterkühlung auch bei Stoffen mit hoher Phasenumwandlungstemperatur geschlossen werden. Da selbst geringste Schwankungen der Züchtungsparameter durch die Unterkühlung zu zusätzlichen Inhomogenitäten im Kristall führen, muß auf größtmögliche Konstanz dieser Parameter geachtet werden. Deshalb wurde neben einer besseren Wärmeisolation besonderer Wert auf eine kontinuierliche und mengenkonstante Pulverzufuhr bei der Verneuil-Anlage gelegt. Eine stoßweise Pulverzufuhr, wie sie in der industriellen Edelsteinzucht gebräuchlich ist, verhindert sowohl die Erzeugung eines gleichmäßigen Schmelzfilmes mit geringen mechanischen Störungen als auch die Erhaltung einer zeitlich konstanten Temperaturverteilung in der Knallgasflamme, was ebenfalls zu Schwankungen der Temperatur im Phasenumwandlungsgebiet führt. Die Forderung nach konstanten Züchtungsbedingungen wird durch die von Seifert (4) entwickelten Verbesserungen sehr gut erfüllt. Die Stabilisierung der Züchtungsparameter wird neben der deutlichen Verringerung der Inhomogenitäten in den Rubinen auch dadurch unterstrichen, daß die ebenfalls von Seifert (4) vorgeschlagene Regelung der Ziehgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Ort der Schmelzkappe des wachsenden Kristalles im Ofen bei guter Abstimmung aller Parameter selbst beim Ziehen von 35 cm langen Kristallstäben nicht notwendig ist. Mit den Seifert'schen Verbesserungen konnten Rubine ohne Regelung der Ziehgeschwindigkeit hergestellt werden, deren maximale Schwankung des Durchmessers nur 0,2 mm betrug, bei Längen der Rubinbirnen von mehr als 30 cm. Da ein konstanter Kristalldurchmesser von der Stabilität aller Züchtungsparameter abhängt, spricht er für die Güte der Apparatur.

Um die Auswirkungen der Unterkühlung auf die Güte der Kristalle auch bei konstanten Züchtungsbedingungen zu vermindern - bei einer großen Unterkühlung der Schmelze treten sehr große Kristallisationsgeschwindigkeiten auf, die zu entsprechend hohen Versetzungsdichten und Konzentrationen des Dotierungsstoffes und der Verunreinigungen führen - , muß der Grad der Unterkühlung auf die Ziehgeschwindigkeit und das Ausgleichsvermögen der Zustandsverteilung der Teilchen in der Schmelze vor der Phasengrenze abgestimmt werden. Das bedeutet, daß in der Schmelze ein Temperaturgradient bestehen muß, der groß genug ist, um die in einer Kristallisationsperiode 'abgesaugten' Teilchen mit wachstumskinetisch günstigem Zustand vor der Phasengrenze zu erneuern. Dann ist die Zone unterkühlter Schmelze und auch der Grad der Unterkühlung klein, und die durch die Unterkühlung verursachten beziehungsweise verstärkten Inhomogenitäten bleiben gering. Diese Bedingung fordert im Idealfall nahezu vollständige Unterdrückung der Unterkühlung. Die Realisierung dieser Bedingung ist jedoch bei keinem Stoff möglich, da thermodynamische, wachstumskinetische, stoffspezifische und verfahrenstechnische Forderungen und Einschränkungen das Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet bestimmen. Ein solches Temperaturfeld begünstigt im allgemeinen eine Unterkühlung. Deshalb muß aber noch nicht das Züchten homogener Kristalle unmöglich sein. Müller und Wilhelm (13) bewiesen mit der Kristallisation von Indiumantimonid, dotiert mit Tellur, daß trotz Unterkühlung der Schmelze ein homogener Kristall gezüchtet werden kann. Sie konnten ein Temperaturfeld erzeugen, das der Stabilitätsbedingung (21) genügt, und in dem alle die Homogenität des Kristalles störenden Einflüsse minimal sind. Das Erzeugen eines solchen Temperaturfeldes ist jedoch häufig aus verfahrenstechnischen Gründen unmöglich, wie bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren.

Die Ergebnisse von Müller u.a.(13) zeigen auch, daß in einem günstigen Temperaturfeld eine geringe Unterkühlung nicht plötzlich aufgehoben wird. Auf ein ähnliches Verhalten, jedoch ohne vollständiges Verschwinden einer die Homogenität des Kristalles beeinflussenden Periodizität des Kristallwachstums, kann auch bei der Rubinzucht geschlossen werden. In Abbildung 2 haben die Anwachsstreifen des Schmuckrubins noch scharfe Kanten, die auf ein plötzliches Einsetzen der Kristallisation schließen lassen, die des Laserrubins jedoch nicht mehr. Dieser Unterschied verdeutlicht den Einfluß des Temperaturfeldes im Phasenumwandlungsgebiet auf das Wachstumsverhalten des Rubins. Das Temperaturfeld in der Ziehanlage für Laserrubine erzeugt nicht nur eine günstigere Kristallisationsgeschwindigkeit, sondern auch ein günstigeres Ausgleichsverhalten der Chromionenverteilung in der Schmelze als das in der Ziehanlage für Schmucksteine. Dadurch sind die Chromionen im Laserrubin homogener eingebaut als im Schmuckrubin. Gelingt es, die Zustandsverteilung der Teilchen und das Ausgleichsverhalten der Chromionen in der Schmelze so einzustellen, daß sich gerade immer soviele Teilchen mit wachstumskinetisch günstigem Zustand an der Phasengrenze befinden, wie zum langsamen Aufheben der Unterkühlung und zum Aufbau eines nahezu homogenen Kristalles notwendig sind, ist ein optimales Temperaturfeld erreicht. Die Temperaturschwankungen im Phasenumwandlungsgebiet werden dann minimal. Ohne die Ursache für die Temperaturschwankungen zu erklären, haben Müller u.a.(13) bei ihren Experimenten einen Zusammenhang zwischen diesen und den Anwachsstreifen festgestellt und ihre Dämpfung als Optimierungskriterium zur Verbesserung der Wachstumsbedingungen benutzt. Sie stellten auch fest, daß sowohl zu flache als auch zu steile Temperaturgradienten im Phasenumwandlungsgebiet schädliche Temperaturschwankungen verursachen. Dieses Verhalten entspricht ebenfalls der Stabilitätsbedingung (21).

III. DER SCHMELZFILM BEI DER RUBINSYNTHESE NACH DEM VERNEUIL-VERFAHREN

Im letzten Kapitel wurde das periodisch sich ändernde Kristallisationsverhalten bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren näherungsweise entwickelt und diskutiert. Dieses Kristallisationsverhalten ist für drei Temperaturverteilungen in den Abbildungen 7 bis 9 dargestellt. Daraus geht hervor, daß ein geschlossener Schmelzfilm mit einer Mindestdicke auf dem Kristallstab existieren muß, um während einer Kristallisationsperiode ein ungestörtes Wachstum auf dem gesamten Querschnitt des Stabes zu ermöglichen. Die Existenz dieses geschlossenen Schmelzfilmes wird auch durch die Form der Anwachsstreifen bewiesen, da ein direktes Auskristallisieren der Schmelztröpfchen an der Phasengrenze weder deren gleichmäßige Ausdehnung über den gesamten Kristallquerschnitt, noch deren gleichmäßige Breite zulassen würde. Auch kann die Schmelze auf der Kristallkappe während des Züchtens von oben beobachtet werden. Es besteht jedoch Unklarheit über die Dicke dieses Schmelzfilmes. In der Literatur werden Schmelzfilmdicken zwischen 20μ (5) und 1 mm (6) angegeben. Da diese Messungen und Angaben mit Unsicherheiten behaftet sind, wurde versucht, in einer Versuchsreihe die Schmelzfilmdicke und ihre Abhängigkeit vom Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet experimentell zu bestimmen.

1. Frühere Bestimmungen der Schmelzfilmdicke

Experimente zur Bestimmung der Schmelzfilmdicke wurden von Grabmaier (5) und Shiroki (3) durchgeführt. Gegen ihre Bestimmungsmethoden können jedoch Einwendungen gemacht werden.

So wurde der von Grabmaier (5) angegebene Wert von 20μ ermittelt, indem durch Ersetzen des Rubinpulvers (Al_2O_3 mit Cr_2O_3) durch Saphirpulver (reines Al_2O_3) auf einem Rubin ein weißer Saphir gezüchtet wurde ohne die Kristallzucht zu unterbrechen. Dann wurde die Verteilung der Chromionen im Übergangsgebiet von Rubin zu Saphir mit einer Mikrosonde bestimmt. Mit Hilfe einer Gleichung für das zeitliche und räumliche Verteilungsverhalten der Chromionen in einer Saphirschmelze wurden die Konzentrationsverteilungen für verschiedene Mengen zugegebener Chromionen berechnet und mit der gemessenen Verteilung verglichen. Der auf diese Weise ermittelte Wert einer Schichtdicke wird als Schmelzfilmdicke bezeichnet. Die in der Gleichung für das Verteilungsverhalten der Chromionen in einer Saphirschmelze als Schmelzfilmdicke bezeichnete Größe kann jedoch nicht als Dicke des Schmelzfilms angesehen werden. Die Gleichung beschreibt nur die zeitliche und örtliche Abhängigkeit der Verteilung der Chromionen während des Ausgleichsvorgangs durch Diffusion, wenn an der Stelle $x = 0$ zur Zeit $t = 0$ einer reinen Aluminiumoxidschmelze eine bestimmte Anzahl Chromionen in Form einer Rubinschmelze mit bestimmter Chromionen-Konzentration zugegeben wird. Die berechnete Chromionenverteilung entspricht einer gemessenen Verteilung, bei der die Meßsonde gleichzeitig mit der Zugabe der Chromionen an der Stelle $x = 0$ in die Richtung des stattfindenden Verteilungsausgleichs mit konstanter Geschwindigkeit - hier gleich der Senkgeschwindigkeit beim Züchten der

Probe - bewegt wird. Die Berechnung verschiedener Chromionenverteilungen wird erreicht durch Verändern der an diesem Diffusionsvorgang beteiligten Zahl an Chromionen, indem verschiedene Volumina der Rubinschmelze in die Gleichung eingesetzt werden und die betrachtete Wegstrecke, entlang der die Diffusion stattfindet, verändert wird. Das Ergebnis dieser Untersuchung gibt somit nur an, wieviele Chromionen pro Flächeneinheit am Ausgleichsvorgang in der Übergangszone von Rubin zu Saphir beteiligt sind, bevor auf der betrachteten Wegstrecke die Chromionenverteilung durch die Kristallisation fixiert wird. Da die Anzahl der Chromionen aus ihrer Konzentration in der Rubinschmelze berechnet wird, kann beim Vernachlässigen der Kristallisation des gesamten Ausgleichgebietes auch angegeben werden, welche Schichtdicke der Rubinschmelze diese Chromionenverteilung hervorruft. Würde diese Schichtdicke gleich der Schmelzfilmdicke sein, könnte sie wegen ihrer Verkleinerung während der Kristallisation nicht die gemessene Chromionenverteilung verursachen. Ähnliche Überlegungen zeigen, daß die Chromionenverteilung im Übergangsgebiet bei der Kristallisation eines Rubins auf einem Saphir ebenfalls keinen Aufschluß über die Schmelzfilmdicke beim Verneuil-Verfahren geben kann. Außerdem sind diese beiden Arten einen Konzentrationsübergang herzustellen nicht gleich. Zum Beispiel wird der Konzentrationsübergang von Rubin zu Saphir, auch wenn man eine Schmelzfilmdicke von 20μ zugrunde legt, keinen derartigen scharfen Knick an der Rubinseite haben, wie ihn Grabmaier in das Verteilungsdiagramm einzeichnet. Dagegen sprechen bereits die ebenfalls eingezeichneten Zählraten der Mikrosonde. Neben Einwendungen gegen die Bestimmungsmethode von Grabmaier ist auch der angegebene Wert der Schmelzfilmdicke von 20μ auf Grund der Züchtungsbedingungen des Verneuil-Verfahrens und des Ordnungszustandes

im Rubin anfechtbar. Berücksichtigt man nur, daß die Schmelztropfen Durchmesser zwischen 10μ und 100μ (5) haben können, müßten diese bei einer so geringen Schmelzfildicke die Form der Anwachsstreifen im Rubin beeinflussen und zum Beispiel Schwankungen in der Breite eines Streifens und wellige Streifenränder verursachen.

Neben Grabmaier hat auch Shiroki (3) die Schmelzfildicke experimentell bestimmt. Er hat auf die Schmelzkappe eine kleine Menge Rubinpulver mit hoher Chromionen-Konzentration (etwa 1 Gew.%) aufgebracht und etwa eine Minute auf den Schmelzfilm einwirken lassen. Da sich das zugegebene hochdotierte Pulver nach dem Aufschmelzen in der Knallgasflamme mit der geringer dotierten Schmelze auf der Kappe des Kristalles vermischt, entspricht die Dicke der dunkleren Kristallzone nach Shiroki der Dicke des Schmelzfilmes. Die so ermittelte Schmelzfildicke beträgt etwa $150 - 200\mu$. Gegen dieses Verfahren ist einzuwenden, daß das zugegebene hochdotierte Rubinpulver die Dicke des Schmelzfilmes vergrößert. Da es sehr schwierig ist, die tatsächlich auf die Kristallkappe auftreffende Pulvermenge zu bestimmen, nachdem das Pulver durch die Knallgasflamme gefallen ist, kann dieser Anteil an der Schmelzfildicke nur sehr grob abgeschätzt werden, was jedoch nicht geschehen ist. Erreicht die gesamte Pulvermenge von etwa 0,05 g die Schmelzkappe, so ergeben sich Dickenveränderungen von etwa 20 bis 50 % bei Kristalldurchmessern zwischen 16 und 20 mm. Die Unsicherheiten und Schwierigkeiten der Dickenbestimmung des Schmelzfilmes erklären die großen Unterschiede der Literaturangaben, die wiederum die Ursache sind für die Unklarheiten über den Einbaumechanismus vieler Inhomogenitäten in den Verneuil-Rubinen, wie zum Beispiel die höhere Dislokationsdichte gegenüber Czochralski-Rubinen, makroskopische Versetzungen, Einschlüsse, Blasen und Schlieren.

Berücksichtigt man die dargestellten Ursachen des periodischen Kristallisationsverhaltens und die darauf fußende Erklärung für das Entstehen der Anwachsstreifen, so ist leicht einzusehen, daß diese Erklärung nicht befriedigend ist, wenn die Schmelzfilmdicke kleiner ist als die Breite eines Anwachsstreifens. Dann würde diese zu kleine Schmelzfilmdicke das Kristallisationsverhalten behindern und die Anwachsstreifen hätten andere Ursachen. In einer Versuchsreihe wurde deshalb die Schmelzfilmdicke bestimmt. Neben dem Versuch, Klarheit über die Dicke des Schmelzfilmes zu erhalten, sollte auch geprüft werden, ob die Schmelzfilmdicke und damit alle Züchtungsbedingungen des Verneuil-Verfahrens das berechnete periodische Kristallisationsverhalten und dessen Folgerungen zulassen. Der Versuch, die Schmelzfilmdicke aus den Inhomogenitäten der Verneuil-Rubine abzuschätzen, ist nur schwer möglich, da diese Inhomogenitäten durch die verfahrensbedingten Schwankungen der Züchtungsparameter, wie der Pulverzufuhr, der Korngröße des Pulvers, des Abstandes zwischen Brennerkopf und Schmelzkappe u.a., und damit auch durch Schwankungen der Schmelzfilmdicke selbst mit verursacht werden können.

2. Grundlagen der Dickenbestimmung des Schmelzfilmes

Da die Schmelzfilmdicke als Züchtungsbedingung interessiert und ihre Ausdehnung sich in verschiedenen Temperaturfeldern ändern kann, ist es notwendig, die Dickenbestimmung unter den Züchtungsbedingungen der Rubinsynthese durchzuführen. Diese Grundforderung wird am besten erfüllt, wenn der Schmelzfilm während der Kristallzucht gemessen wird. Eine solche Methode wäre die optische Beobachtung und Vermessung des Schmelzfilmes. Dieses Verfahren ist jedoch aus zwei Gründen nicht durchführbar.

Einmal ist der Schmelzfilm eine konvex nach oben gekrümmte Schicht, so daß sich ihre Dicke senkrecht zur Wachstumsrichtung nicht beobachten läßt, und zum anderen kann die Phasengrenze nicht sicher festgelegt werden, da der Kristall und die Schmelze keinen optisch erkennbaren Übergang haben. Dies liegt daran, daß Schmelze und Rubin in dem Temperaturbereich um den Schmelzpunkt von 2050°C selbst Strahlungsquellen sind, die an der Phasengrenze keine Änderung der Absorption zeigen. Deshalb muß versucht werden, wie bei den Bestimmungsmethoden von Grabmaier (5) und Shiroki (3), den Schmelzfilm während der Rubinsynthese geeignet zu markieren unter Vermeidung der in den genannten Verfahren liegenden Unsicherheiten. Diese Methode gewährleistet, daß mindestens bis zum Zeitpunkt des Markierens des Schmelzfilmes die Züchtungsbedingungen bestehen. Berücksichtigt man die Einwendungen, welche gegen die Methoden Grabmaiers und Shiroki's angeführt werden, ergeben sich Forderungen, denen das Markierungsverfahren des Schmelzfilmes genügen muß:

1. Rubinpulverzufuhr, Gasversorgung, Senkgeschwindigkeit, Abkühlzeit und Zufuhr des Markierungssstoffes müssen unabhängig voneinander gesteuert werden können.
2. Die Schmelzfilmdicke darf weder durch die Menge noch durch Reaktionen der Markierungssubstanz mit der Rubinsubstanz verändert werden.
3. Das Verhalten der Markierungssubstanz in der Rubinsubstanz muß bekannt sein und sich in beiden Phasen unterscheiden.

Die erste Forderung wird in der verwendeten Verneuil-Apparatur erfüllt. Der Einbau einer Zufuhr für die Markierungssubstanz kann ohne Eingriffe in den Aufbau der Apparatur und den damit verbundenen Gefahren der Veränderung der Züchtungsbedingungen realisiert werden.

Schwieriger ist es jedoch Markierungssubstanzen zu finden, die den Forderungen 2 und 3 genügen. Versucht man geeignete Substanzen zum Markieren des Schmelzfilmes auszuwählen, die den stoffbezogenen Bedingungen entsprechen, so ergibt sich die Schwierigkeit, daß über das Verhalten von Stoffen in einer Rubin- oder Saphirschmelze nahezu keine Informationen vorliegen. Deshalb müssen Stoffe ausgewählt werden, die entweder als Dotierungssubstanzen für Korundkristalle bekannt sind, oder die auf Grund ihres Schmelzpunktes zum Markieren der Schmelze geeignet zu sein scheinen. Hier bieten sich neben den Dotierungssubstanzen Kobalt und Nickel vor allem Metalle, wie Wolfram, Molybdän, Thorium und Iridium, und Metalloxide, wie Zirkonoxid, Berylliumoxid u.a. an, die einen hohen Schmelzpunkt haben. Leider bilden die meisten hochschmelzenden Metalle bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (bei etwa 500 bis 1000°C) Oxide, die einen sehr hohen Dampfdruck haben (z.B. W_2O_3 raucht bei etwa 500°C ab), so daß diese Stoffe bei den auftretenden Temperaturen vollständig aus dem Schmelzfilm verdampfen können beziehungsweise diesen zerstören. Für die Metalloxide existieren nur Tabellen, in denen die Grenztemperatur der Beständigkeit der Keramiken aus diesen Materialien im Kontakt miteinander angegeben ist (siehe Campbell (35)). Um die Eignung der sich unbekannt verhaltenden Substanzen zu prüfen, müssen in einer Markierungsreihe verschiedene Substanzmengen auf den Schmelzfilm aufgebracht werden und sowohl die Einwirkdauer als auch die Abkühlzeiten verändert werden. Dann können durch Vergleichen der Dicke der verschieden markierten Schmelzfilme stoffspezifische Veränderungen der Schmelzfilmdicke festgestellt werden.

3. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung

Zum unabhängigen Aufbringen der Markierungsstoffe auf den Schmelzfilm wird in ein Beobachtungsfenster an der Oberseite des Brennerkopfes (Abb.1) ein Fallrohr mit einer Länge von 30 cm eingeschraubt. Dieses Fallrohr ist am oberen Ende durch zwei übereinanderliegende Konusgashähne verschlossen. Diese beiden Hähne ermöglichen das Einbringen der Markierungssubstanz in die Knallgasflamme ohne Druckabfall in der Brennerkammer. Durch das um etwa 7° geneigte Fallrohr wird der Markierungsstoff in die Mitte der Knallgasflamme geschüttet und vom Gasstrom auf den Schmelzfilm transportiert. Dieser Vorgang kann mit Hilfe der Optik der Senkgeschwindigkeitsregelung etwa 20-fach vergrößert auf einem Projektionsschirm beobachtet und kontrolliert werden. Zur unabhängigen Steuerung der Rubinpulverzufuhr, der Gaszufuhr und der Senkgeschwindigkeit waren keine Veränderungen an den Verneuil-Apparaturen notwendig.

In die Kammer zwischen den Gashähnen des Fallrohres werden in einer Markierungsserie mit gleicher Substanz verschiedene Substanzmengen eingefüllt. Dadurch kann eine mengenabhängige Dickenänderung der gekennzeichneten Kristallkappe erkannt werden. Da alle Substanzen sowohl in feiner Pulverform als auch in gröberen Stücken zur Verfügung standen, genügte es, die Pulvervolumina zu variieren. Die eingefüllten Volumina betrugen etwa 100, 200 und 400 mm^3 und wurden in einem mit Wasser geeichten Glasrohr abgemessen.

Das Aufbringen der Markierungssubstanz auf die Schmelzkappe des Rubins geschah folgendermaßen: Nachdem das Kristallwachstum nach dem Aufweiten des Keimkristalles auf den gewünschten Durchmesser der Rubinbirne in seine

stabile Züchtungsphase übergegangen ist, werden zur Kontrolle der Stabilität der Züchtungsbedingungen noch etwa zwei Zentimeter Rubin mit konstantem Durchmesser gezüchtet. Etwa eine Sekunde vor der Zugabe des Markierungsstoffes wird die Pulverzufuhr unterbrochen und der Senkmotor abgeschaltet, damit während des Markierens des Schmelzfilmes seine Dicke nicht durch Pulverzufuhr oder Kristallisation verändert wird. Der Zeitraum von etwa 1 sek zwischen dem Abschalten der Pulverzufuhr und dem Öffnen des Fallrohres entspricht der Fallzeit des Rubinpulvers vom Schwingsieb bis auf die Schmelzkappe. Der Vorgang kann auf dem Projektionsschirm beobachtet und gemessen werden. Dieser Zeitraum wurde bei nahezu allen Markierungsversuchen eingehalten. In einigen Versuchen wurde die Pulverzufuhr etwa 1 min vor, gleichzeitig, etwa 10 sek und etwa 30 sek nach dem Beginn des Markierens der Schmelze abgeschaltet. Dadurch sollte geprüft werden, ob der Zeitpunkt der Unterbrechung der Pulverzufuhr einen Einfluß auf die Schmelzfilmdicke hat. Beim Abschalten der Pulverzufuhr vor und bis zum Beginn der Markierung konnten innerhalb der Meßgenauigkeit keine Veränderungen der Schmelzfilmdicke beobachtet werden. Das bedeutet, daß die Veränderung der Wärmetönung der Knallgasflamme durch das Abschalten der Pulverzufuhr keinen großen Einfluß auf die Schmelzfilmdicke hat und vernachlässigt werden kann. Wird die Pulverzufuhr erst nach dem Markierungsbeginn unterbrochen, wächst die markierte Schichtdicke. Die Dickenzunahme entspricht der dieser Pulverzufuhr zugeordneten Ziehgeschwindigkeit und beträgt etwa $3\mu/\text{sek}$.

Das Markieren des Schmelzfilmes wird durch Öffnen des unteren Konushahnes am Fallrohr ausgelöst. Das Abschalten der Knallgasflamme richtet sich nach dem Auftreffen des Markierungsstoffes auf die Schmelzkappe, was ebenfalls

auf dem Projektionsschirm beobachtet werden kann. Die Knallgasflamme wird in einer Markierungsserie mit gleicher Substanz innerhalb der ersten Sekunde, 10 sek und etwa 30 sek nach dem Auftreffen auf die Schmelzkappe gelöscht. Wird die Knallgasflamme unmittelbar nach dem Markieren abgeschaltet, zerspringen sehr oft die Rubinbirnen. Es wird angenommen, daß dieser Effekt durch die noch andauernde Zufuhr des Markierungsstoffes ausgelöst wird. Ein Zerspringen der Rubinbirnen nur bei bestimmten Markierungsstoffen kann nicht beobachtet werden. Das Abkühlen der gekennzeichneten Rubinbirnen geschieht entweder durch Belassen des Kristalles im Ziehofen, oder durch sofortiges Herausziehen aus dem heißen Ofen. Beim schnellen Abkühlen zerspringen zwar die meisten Rubinbirnen in Längsrichtung, sind deshalb aber nicht unbrauchbar zur Bestimmung der Schmelzfilmdicke.

Neben diesen Veränderungen des Markierungsvorganges wurde auch für einige Versuche die Wärmeisolation eines Ofens verändert, indem der Ofendurchmesser von 40 cm auf 22 cm verringert wurde. Dadurch wird das Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet verändert, um eine Abhängigkeit der Schmelzfilmdicke vom Temperaturfeld zu erkennen. Es kann jedoch kein Unterschied in der Schmelzfilmdicke festgestellt werden.

Nach dem Erkalten werden aus der Mitte der Rubinbirnen mit einer Diamantsäge in Wachstumsrichtung Scheiben herausgeschnitten und auf etwa 1,5 mm Dicke abgeschliffen. Diese Rubinscheiben werden in Methylenjodid als Immersionsflüssigkeit getaucht und ihre markierte Schicht unter dem Mikroskop geprüft und vermessen. Im Polarisationsmikroskop wird zusätzlich kontrolliert, ob der Kristall sich in die Haut fortsetzt und diese nicht nur aus geschmolzener und aufgesinterter Markierungssubstanz besteht.

Dieser Prüfung dient auch das Vermessen einiger Proben mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (Physik und Technik der Elektronenstrahl-Mikroanalyse siehe: 26,27,28).

In Vorversuchen wurden insgesamt 22 Substanzen auf ihre Eignung als Markierungsstoff geprüft. Danach schienen 9 Substanzen geeignet zu sein den Schmelzfilm zu markieren, ohne daß störende Reaktionen die Dickenbestimmung verfälschen. Diese Stoffe sind: Titan (Ti), Kobalt (Co), Kobaltcarbonat (CoCO_3), Nickel (Ni), Nickel-II-oxid (NiO), Molybdän (Mo), Wolfram (W), getrocknetes Thorium-IV-nitrat ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) und Iridium (Ir). Insgesamt wurden 102 Markierungen durchgeführt, aus denen 83 Proben geschliffen wurden. Die Abbildungen 10 bis 18 zeigen Beispiele der markierten Schmelzkappe. Die markierte Schichtdicke auf jeder Probe wurde im Abstand von 2 mm mit dem Mikroskop ausgemessen. Diese drei Werte ergeben die mittlere Schichtdicke jeder Probe. Die durchschnittliche Schmelzfilmdicke ist das arithmetische Mittel aller Schichtdicken. Die Meßgenauigkeit des Mikroskopes beträgt $\pm 2\mu$. Die Meßwerte sind in Tabelle I. zusammengestellt.

4. Ergebnisse der Dickenbestimmung des Schmelzfilmes

Beim Auswerten der Proben zeigte es sich, daß in allen Versuchen mit 400 mm^3 Markierungspulver auf dem eigentlichen Schmelzfilm eine Schicht reiner Markierungssubstanz aufgesintert ist. Diese Schicht platzte beim Abkühlen der Kristalle teilweise ab. Die bei den meisten Markierungsversuchen mit dieser Pulvermenge beobachtete vollständige Zerstörung der Rubinbirne während des Markierens beziehungsweise beim Abstellen der Knallgasflamme, wird auf das unterschiedliche thermische Verhalten dieser

Schicht bezüglich des Kristalles zurückgeführt. Deshalb wurden alle Proben mit dieser Pulvermenge als ungeeignet verworfen. Die ausgewerteten Proben ergeben eine durchschnittliche Schmelzfilmdicke von $125\mu \pm 20\mu$ auf der Kappe des Rubins. Diese Schmelzfilmdicke verjüngt sich am Rand der Kappe, wie ebenfalls in einigen Abbildungen gezeigt wird. Der Kristalldurchmesser der Proben schwankt zwischen 14 und etwa 18 mm. In diesem Bereich ist keine Abhängigkeit der Schmelzfilmdicke vom Kristalldurchmesser festzustellen.

Wie aus den Abbildungen 10 bis 18 ersichtlich, wird die Markierungssubstanz hauptsächlich als Verunreinigung im Kristall eingeschlossen. Diese Art des Einbaues macht es unmöglich, kontinuierlich registrierte Zählratenspektren in Wachstumsrichtung der Kristalle mit der Mikrosonde aufzunehmen. Es wurden deshalb nur punktuell die Zählraten bestimmt. Der Nachweis des Markierungsstoffes erwies sich jedoch auch bei dieser Meßmethode als sehr schwierig, da bei der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahles (etwa 1 bis 5μ) in die riefenfrei polierten und mit Gold bedampften Rubinplättchen nur ein sehr kleines Nachweisvolumen (etwa 3 bis $10\mu^3$ bei einem Brennfleck des Elektronenstrahles von 1 bis 3μ) erfaßt wird. Außerdem brannten die gefundenen Einschlüsse während der Messung bei Wolfram, Molybdän und Iridium in weniger als einer Sekunde aus. Sie konnten nur durch das Aufglühen des Brennflecks und einer kurzzeitigen Erhöhung der Zählrate an der Anzeige beziehungsweise einem kurzen Ausschlagen des Meßinstrumentes für den Probenstrom registriert werden. Bei diesen Markierungsstoffen beschränkte sich deshalb die Messung mit der Mikrosonde im wesentlichen auf das Abtasten der Kristallzone, die zwischen 100 und 200μ vom Rand der Probe entfernt ist. An Hand des Aufglühens des Brennflecks wurde

versucht die Grenze der Verschmutzung durch Einschlüsse der Markierungssubstanz festzustellen. Bei Wolfram, Molybdän und Iridium konnte in einem größeren Abstand als 130μ vom Kristallrand kein derartiges Aufglühen mehr beobachtet werden, das auf Einschlüsse hingedeutet hätte. Bei den Markierungssubstanzen NiO , Co und CoCO_3 wurden Zählraten registriert, die jedoch ebenfalls wegen des Ausbrenneffektes nicht reproduzierbar waren. Sie zeigen die Grenze der im Kristall eingeschlossenen Markierungssubstanzen deutlich an. Neben der Eindringtiefe des Markierungsstoffes wurde gleichzeitig geprüft, ob sich der Kristall in die markierte Zone fortsetzt, indem die Zählrate für Aluminium bestimmt wurde, die als Nachweis für Al_2O_3 , der Wirtssubstanz des Rubinkristalles, benutzt wurde. Die Zählraten und Meßdaten dieser Elektronenstrahl-Mikroanalysen, die als Kontrollmessungen die optische Auswertung der Proben unterstützen sollte, sind in der Tabelle II. aufgeführt. Alle Mikrosonden-Messungen weisen nach, daß die markierte Kappe des Rubins auch Aluminiumoxid enthält. Die in der Regel kleineren Zählraten für Aluminium in der markierten Zone bezüglich des reinen Rubinkristalles erklären sich daraus, daß die ausgewählten Meßpunkte gleichzeitig Markierungssubstanz enthalten. Ist der Einschluß sehr klein, erreicht die Zählrate für Aluminium nahezu den gleichen Wert wie im reinen Rubinkristall. Dies ist zum Beispiel beim ersten Zählratenpaar der mit CoCO_3 markierten Probe zu sehen.

Um diesen Meßverlauf zu verdeutlichen, wird in der Abbildung 19 ein kontinuierlich registriertes Zählratenspektrum eines Probenkristalles gezeigt. Dieser mit Nickel markierte Rubin, der als Interpretationshilfe für die eigentlichen Messungen dienen sollte, wurde nach dem Markieren etwa eine Minute weiter gezüchtet, bevor die Pulverzufuhr und die Knallgasflamme abgestellt wurden.

Die Vermessung dieses Kristalles sollte zeigen, wie das Zählratenspektrum bei einer Markierungssubstanz aussieht, die sowohl als Verunreinigung im Rubin eingeschlossen werden kann, als auch als Nickelion in das Kristallgitter eingebaut wird. Man erkennt in diesem Spektrum drei Zonen: zunächst die des reinen unmarkierten Kristalles, in dem kein Nickel registriert wird, dann die Zone der Verunreinigung durch Nickeleinschlüsse und zuletzt die Zone mit gelösten Nickelionen, die in das Kristallgitter eingebaut sind. Das Spektrum zeigt eine klare Grenze zwischen dem reinen Rubinkristall und der verunreinigten Zone, wie sie auch in den Abbildungen 10 bis 18 zu sehen ist. In der verunreinigten Zone, deren Breite etwas kleiner ist als die ermittelte durchschnittliche Schmelzfilmdicke, ist der Verlauf der Zählraten von Nickel und Aluminium entsprechend den Einschlüssen gegenläufig. In der Zone, in der die Nickelionen in das Kristallgitter eingebaut sind, nehmen die Schwankungen der Zählraten ab und zeigen außerdem an, daß die Konzentration der Nickelionen abnimmt. Auch verhalten sich die Zählraten des Nickels und des Aluminiums nicht mehr gegenläufig, sondern schwanken gleichsinnig. Diese Schwankungen der Zählraten in dieser Zone deuten auf einen periodischen Einbau der Nickelionen hin, wie er in ähnlicher Weise in den Anwachsstreifen der Rubine bei den Chromionen beobachtet werden kann. Mit Hilfe solcher Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analysen wäre es sicher möglich, die Verteilung des Dotierungsstoffes in Korundkristallen zu untersuchen und darüber hinaus sowohl das Einbauverhalten von Dotierungssubstanzen als auch das Kristallisationsverhalten des Kristalles selbst neben der optischen Untersuchung der Anwachsstreifen und der Dislokationsdichte genauer zu beschreiben. Das Spektrum der letzten Zone deutet zumindest auf ein periodisches Schwanken der Konzentration eingebauter Nickelionen hin, wie es die Anwachsstreifen der Rubine zeigen. Für

weitergehende Schlußfolgerungen wären jedoch weit mehr und genauere Messungen als die hier durchgeführten notwendig, die aber das Ziel und den Rahmen dieser Kontrollmessungen und der Arbeit überschreiten würden.

Die ermittelte Schmelzfilmdicke ist gegenüber der von Grabmaier (5) gemessenen etwa sechsmal größer, während sie um 25 bis 75μ kleiner ist als die von Shiroki (3) angegebene. Die gegenüber letzterem kleinere Schmelzfilmdicke bestätigt den bei jener Markierungsmethode des Schmelzfilmes angeführten Einwand, daß durch die gleichzeitige Zugabe von Wirtssubstanz (Al_2O_3) mit der Markierungssubstanz die Schmelzfilmdicke sich vergrößert. Die Differenz entspricht auch der abgeschätzten Dickenzunahme. Berücksichtigt man außerdem, daß gegenüber der Markierungsmethode von Shiroki erheblich größere Stoffmengen zum Kennzeichnen des Schmelzfilmes benutzt wurden ($100, 200$ und 400 mm^3 statt etwa $12,5\text{ mm}^3$), deren Menge in den Markierungsserien zusätzlich verändert wurde, so kann der hier bestimmte Wert der Schmelzfilmdicke als genauer angesehen werden.

5. Folgerungen für das Kristallisationsverhalten und das Züchtungsverhalten beim Verneuil-Verfahren

Wie bereits dargestellt wurde, ist es für die Anwendbarkeit des beschriebenen Kristallisationsverhaltens auf das Verneuil-Verfahren wichtig zu wissen, ob alle durch diese Kristallisationstechnik bestimmten Züchtungsmerkmale den gemachten Voraussetzungen genügen. Zu diesen Voraussetzungen zählt auch die Existenz eines zusammenhängenden Schmelzfilmes mit einer Dicke, die dieses Kristallisationsverhalten zuläßt. Denn nur in einem geschlossenen Schmelzfilm, der mindestens die Dicke hat,

um die während einer Kristallisationsperiode der Rubin wächst, können die thermodynamisch bedingten und wachstumskinetisch notwendigen Wechselwirkungen der Teilchen in der Schmelze mit der Phasengrenze stattfinden. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die ermittelte Schmelzfilmdicke von 125μ und vergleicht sie mit der Breite der Anwachsstreifen in den Rubinen von 10μ bis 50μ , so ist leicht einzusehen, daß diese Schmelzfilmdicke das periodische Kristallisieren nicht behindert. Daraus kann gefolgert werden, daß die mittlere Breite der Anwachsstreifen nur von den thermodynamischen und wachstumskinetischen Eigenschaften des Rubins und den thermischen Bedingungen im Phasenumwandlungsgebiet bestimmt wird. Berücksichtigt man weiterhin die Auswirkungen der verfahrenstechnisch bedingten Schwankungen der Pulverzufuhr, der Schmelztröpfchengröße und des Abstandes zwischen Schmelzkappe und Knallgasflamme auf die Form der Anwachsstreifen, müßte diese bei einer Schmelzfilmdicke, die gerade der Mindestdicke entspricht, weit mehr als zu beobachten gestört sein. Die Schmelzfilmdicke muß deshalb größer sein als die sich aus dem periodischen Wachstumsverhalten ergebende Mindestdicke. Andererseits begrenzen dieselben Auswirkungen der verfahrenstechnischen Schwankungen die Schmelzfilmdicke auch nach oben. Die sich aus den Messungen ergebende Unabhängigkeit der Schmelzfilmdicke gegenüber den Veränderungen des Temperaturfeldes im Phasenumwandlungsgebiet erklärt deshalb auch das Auftreten von Inhomogenitäten bei verbesserten Verneuil-Anlagen. Diese Unabhängigkeit bestätigt die Annahme, daß mit Ausnahme der makroskopischen Versetzungen (Mißorientierungen ganzer Kristallbereiche) die Güte der Verneuil-Rubine wesentlich von der Qualität des Kristallpulvers (Reinheit, gleichmäßige Korngröße) bestimmt wird. Sie läßt außerdem vermuten, daß die

gemessene Schmelzfilmdicke der maximalen Flüssigkeitshöhe auf der Rubinkappe entspricht, die durch die Zähigkeit und die Oberflächenspannung der Schmelze begrenzt wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß dieser Maximalwert durch den Regen aus Schmelztröpfchen nicht dem eines ungestörten Flüssigkeitsfilmes entspricht, sondern kleiner ist. Diese Vermutung wird auch unterstützt durch die große Empfindlichkeit der Formeigenschaften des Rubins gegenüber Schwankungen des Abstandes zwischen der Schmelzkappe und der Knallgasflamme. Sind Ziehgeschwindigkeit und Pulverzufuhr nicht optimal aufeinander abgestimmt, wobei die Ziehgeschwindigkeit der mittleren Kristallisationsgeschwindigkeit entsprechen muß, so läßt sich der Durchmesser der Rubinbirne nicht stabilisieren. Außerdem wächst der Kristall aus dem günstigen Phasenumwandlungsbereich im Ziehofen hinaus. Es kann deshalb angenommen werden, daß die Schmelzfilmdicke bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren ein konstantes und das Züchtungsverfahren charakterisierendes Merkmal ist. Wie aus dem Wachstumsverhalten der Rubine ihre primären Eigenschaften sowohl bei Verneuil- als auch bei Czochralski-Rubinen erklärt und beschrieben werden können, so können auch die charakteristischen Unterschiede in den Eigenschaften dieser beiden 'Rubinsorten' aus der Existenz des Schmelzfilmes und seiner Dicke auf der Kappe des Verneuil-Rubins während seiner Zucht verstanden werden. Die Schmelzfilmdicke von 125μ läßt zwar ein ungestörtes Kristallisationsverhalten zu, wie es aus den thermodynamischen Bedingungen bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren berechnet werden kann, doch behindert ihre Konstanz die Verminderung der Auswirkungen der verfahrenstechnisch bedingten Schwankungen auf die Kristalleigenschaften. Daraus erklärt sich auch die höhere Dislokationsdichte (etwa eine Zehnerpotenz) in den Verneuil-Rubinen gegenüber den Czochralski-Rubinen. Diese Dichte

kann zwar durch einen Afterheater herabgesetzt werden (3), jedoch wegen der nur begrenzt veränderbaren Knallgasflamme und der konstanten Schmelzfilmdicke nicht beliebig verkleinert werden. Ebenso werden die Schwankungen der Anwachsstreifenbreite immer beobachtet werden können, da auch bei kontinuierlicher Pulverzufuhr durch schwankende Pulvermengen und Korngrößen der Schmelzfilm gestört wird, abgesehen davon, daß der Regen der Schmelztröpfchen an sich schon eine Störung des Schmelzfilmes ist. Das bedeutet jedoch nicht, daß das Verneuil-Verfahren dem Czochralski-Verfahren unterlegen ist, denn auch das Czochralski-Verfahren hat Nachteile, welche bei der Rubinsynthese den Kristall beeinflussen. Einer dieser Nachteile ist das Temperaturfeld im Schmelztiegel, das in der Regel keine ebene Phasengrenze zuläßt (29). Dies hat zur Folge, daß sich in den Rubinen ein sogenanntes Herz mit hoher Chromionen-Konzentration bildet (30). Auch verändert sich durch die Abnahme des Schmelzgutes im Tiegel das Temperaturfeld der Schmelze. Dadurch ändern sich nicht nur die thermodynamischen Bedingungen an der Phasengrenze, sondern auch die thermische Konvektion des Schmelzgutes, so daß die wachstumskinetischen Bedingungen nicht konstant sind. Dies kann auch zu Schwankungen des Durchmessers der Rubinbirnen führen, wenn die Heizenergie und die Ziehgeschwindigkeit nicht geregelt werden (31). Diese Regelung kann sehr aufwendig werden, will man das Verhalten des Temperaturfeldes und seine Auswirkungen auf die Eigenschaften der Kristalle (12,29,32,33) wirksam vermindern. Hinzu kommt, daß die Schmelze durch diffundierendes Tiegelmateriale immer stärker verunreinigt wird, da für den Temperaturbereich über 2000°C bei den üblichen Zuchtungszeiten kein Material mit vernachlässigbarem Dampfdruck existiert. Daneben muß beim Czochralski-Verfahren die Ausgangssubstanz erheblich sorgfältiger

aufbereitet werden als beim Verneuil-Verfahren, denn im Schmelztiegel ist ein Ausbrennen der Restverunreinigungen kaum möglich, so daß jede Verunreinigung die Reinheit des gesamten Kristalles verschlechtert. Dagegen weist ein Rubin, der nach dem Verneuil-Verfahren gezogen wurde, in der Regel nur zonale Verunreinigungen auf. Ein weiterer Nachteil des Czochralski-Verfahrens für die Kristallzucht hochschmelzender Substanzen ist der mit wachsender Kristallgröße steigende apparative und finanzielle Aufwand. Mit einer Verneuil-Anlage ist es dagegen möglich, alle gebräuchlichen Kristallgrößen ohne Änderung der Apparatur zu züchten. Außerdem kann der Züchtungsprozeß zu jeder beliebigen Zeit abgebrochen werden, was beim Czochralski-Verfahren wegen der Gefahr der Tiegelzerstörung nicht möglich ist. Auch ist der Schmelztiegel, der bei der Rubinsynthese nach Czochralski in der Regel aus Iridium besteht, sehr teuer und hat nur eine begrenzte Lebensdauer, während die Teile einer Verneuil-Anlage sehr viel länger haltbar sind.

Die Wahl des Züchtungsverfahrens wird deshalb meistens vom Verwendungszweck der Rubine und den finanziellen Möglichkeiten bestimmt. Vergleicht man zum Beispiel die Laserfähigkeit der Verneuil- und der Czochralski-Rubine miteinander, so kann kein Unterschied festgestellt werden (8,17,34). Dagegen zeigen sie Unterschiede in der optischen Güte und in ihrer Belastbarkeit. So zeichnen sich Verneuil-Rubine in der Regel durch größere Belastbarkeit im Laserbetrieb und höhere Schußzahlen, bevor sie zerstört sind, vor Czochralski-Rubinen aus. Letztere ermöglichen dagegen eine homogenere Energieverteilung im Strahlenquerschnitt und eine geringere Divergenz des Laserstrahles. Diese Unterschiede lassen sich auf die angeführten verfahrenstechnischen Unterschiede der Züchtungsmethoden zurückführen (8).

Neben der Erklärung für die charakteristischen primären Kristalleigenschaften in den Verneuil-Rubinen kann auch das Züchtungsverhalten bei der Rubinsynthese nach dem Verneuil-Verfahren mit Hilfe der konstanten Schmelzfilmdicke verstanden werden. Wächst der Kristall schneller als er abgesenkt wird, verringert sich der Abstand zwischen Schmelzkappe und Brennerkopf. Die Schmelzkappe wird heißer. Da die Schmelzfilmdicke nicht vergrößert werden kann, fließt die Schmelze über den Rand der Kappe, kristallisiert und verbreitert so immer mehr den Kristallquerschnitt. Diese Verbreiterung verengt jedoch den effektiven Strömungsquerschnitt des Ziehofens. Dadurch erhöht sich der Gasdruck im Brennerkopf, was die Knallgasflamme verkleinert und gleichsam von der Schmelzkappe des Rubins wegdrückt. Das hat zur Folge, daß der Schmelzfilm nicht mehr über der ganzen Kappe des Kristalles aufrechterhalten werden kann. Außerdem wird das Pulver in der Knallgasflamme, wegen der sich verkürzenden Verweilzeit in ihr, nur noch unvollständig geschmolzen. Die Kappe der Rubinbirne 'schneit' deshalb bei zu klein gewordenem Strömungsquerschnitt für die 'Abgase' bis auf einen kleinen Schmelzfleck zu. Bei umgekehrten Züchtungsbedingungen, wenn der Kristall zu schnell abgesenkt wird, wird nicht die Schmelzfilmdicke dünner, sondern auf Grund der Oberflächenspannung der Schmelze versucht der Schmelzfilm seine freie Oberfläche zu verkleinern. Die Schmelze zieht sich zur Kristallachse hin zusammen. Die Folge ist, daß der Kristall allmählich dünner wird. Ist während dieses Vorgangs die sich verkleinernde Schmelzkappe so weit abgesunken, daß keine Schmelztröpfchen mehr die Schmelzkappe erreichen können, da sie bereits vor der Schmelzkappe wieder kristallisiert sind, ist kein Kristallwachstum mehr möglich.

Damit können primäre Eigenschaften von Rubineinkristallen, die nach dem Verneuil-Verfahren gezüchtet werden, mit ihren charakteristischen Inhomogenitäten und ihr Züchtungsverhalten aus dem Kristallisationsverhalten, der konstanten Schmelzfilmdicke und den verfahrenstechnischen Schwankungen der Züchtungsbedingungen erklärt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit behandelt erstmals das periodische Kristallwachstum, das zu periodisch sich verändernden Kristalldefekten (Versetzungsdichte) und zu periodischen Schwankungen in der Verteilung von Verunreinigungs- und Dotierungsstoffen im Kristall (Anwachsstreifen) führt, in Abhängigkeit von den thermodynamischen Züchtungsbedingungen beim Hindurchziehen des zu kristallisierenden Stoffes durch ein Temperaturfeld im Phasenumwandlungsgebiet. Mit Hilfe der stationären eindimensionalen Temperaturfeldgleichung $a \frac{d^2\vartheta}{dx^2} - v \frac{d\vartheta}{dx} - h\vartheta = 0$ wird eine Stabilitätsbedingung für ein Kristallwachstum mit konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit entwickelt. Die Realisierbarkeit dieser Stabilitätsbedingung beim Verneuil-Verfahren wird diskutiert. Aus der Energiebilanzgleichung der Kristallisation: $\dot{q}_s - \dot{q}_l = Lg v$ wird mit Hilfe der Lösung der stationären Temperaturfeldgleichung eine periodisch sich ändernde Kristallisationsgeschwindigkeit entwickelt. Mit Hilfe der entwickelten Gleichungen wird das Wachstumsverhalten und die resultierende Güte der Rubine, die nach dem Verneuil-Verfahren gezüchtet wurden, für drei verschiedene Temperaturverteilungen im Phasenumwandlungsgebiet erklärt.

Um nachzuweisen, daß das entwickelte periodische Kristallwachstum bei der Rubinsynthese nach Verneuil stattfinden kann, wird die Dicke des Schmelzfilmes auf der Rubinbirne experimentell bestimmt, indem während der Rubinzucht der Schmelzfilm mit einer Markierungssubstanz gekennzeichnet wird, um ihn beim Messen identifizieren zu können. In einer Reihe von 'Markierungszüchtungen' mit unterschiedlichen Züchtungsbedingungen (Temperaturfeld, Ziehgeschwindigkeit, Pulverzufuhr und Gaszufuhr werden

verändert), um entsprechende Abhängigkeiten der Schmelzfilmdicke aufdecken zu können, werden verschiedene Markierungssubstanzen (insgesamt 22 Substanzen) auf den Schmelzfilm aufgebracht, deren Dosierung zusätzlich verändert wird, um verfälschende Einwirkungen dieser Markierungssubstanzen auf die Schmelzfilmdicke erkennen zu können. Aus den so gekennzeichneten Rubinbirnen werden Meßproben geschnitten und geschliffen, die unter dem Mikroskop ausgewertet werden. Einige Proben werden zusätzlich mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde ausgemessen, um sicherzustellen, daß der als Schmelzfilm optisch vermessene Probenbereich eine Rubinschicht ist, die mit der entsprechenden Markierungssubstanz gekennzeichnet ist. Diese genaue experimentelle Bestimmung der Schmelzfilmdicke ist deshalb notwendig, da über sie sehr unterschiedliche Angaben ($20\text{ }\mu$ bis 1 mm) in der Literatur (3,5,6) zu finden sind, von denen aus wiederum auf unterschiedliche Ursachen für den Einbau von Inhomogenitäten in die Rubinkristalle geschlossen wird. Insbesondere würde eine Schmelzfilmdicke von $20\text{ }\mu$ (5) das periodische Kristallwachstum nicht ermöglichen bzw. stark behindern. Auch können bei den angegebenen Bestimmungsmethoden Einwendungen gemacht werden (die Dicke des Schmelzfilmes wird während des Bestimmungsexperimentes verändert; die angegebene Gleichung für das Verteilungsverhalten der Dotierungssubstanz beim Übergang von einer hochdotierten Rubinschmelze zu einer undotierten Saphirschmelze entspricht nicht den Versuchsbedingungen), so daß die angegebenen Schmelzfilmdicken nicht nur wegen der großen Differenzen unsicher sind. Mit Hilfe der theoretischen und experimentellen Ergebnisse werden das Wachstumsverhalten und die Kristalleigenschaften der 'Verneuil-Rubine' erklärt und die Möglichkeiten und Grenzen zur Verbesserung ihrer Kristallgüte diskutiert.

Die Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Untersuchungen und ihre Folgerungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Stabilitätsbedingung für konstantes Kristallwachstum an der Phasengrenze eines Kristallstabes, in den der Wärmestrom $w = \text{const.}$ hineinfließt und der durch ein Temperaturfeld bewegt wird, in dem er an seiner Mantelfläche Wärmeverluste erleidet ist:

$$\frac{\beta_+ + \beta_-}{\beta_+ e^{-\beta_- s} + \beta_- e^{\beta_+ s}} (\lambda \beta T_F e^{\beta s} - w) = L \rho v$$

mit T_F : Kristallisationstemperatur

L : Kristallisationswärme

ρ : Dichte

v : Ziehgeschwindigkeit/Kristallisationsgeschwindigkeit

λ : Wärmeleitfähigkeit

s : Ort der Phasengrenze

$\beta_{\pm}$: Exponentialkoeffizient

$$\text{mit } \beta_{\pm} = \frac{\sqrt{v^2 + 4ah} \pm v}{2a}$$

2. Die Stabilitätsbedingung kann bei der Rubinzucht nach dem Verneuil-Verfahren nicht erfüllt werden, da der Wärmestrom aus der Knallgasflamme nicht den Forderungen angepaßt werden kann.
3. Es läßt sich aus der Lösung der stationären Temperaturfeldgleichung eine periodisch sich ändernde Kristallisationsgeschwindigkeit entwickeln, mit deren Hilfe man die Wirkungsweise einer Verbesserungsmaßnahme bei der Kristallzucht beurteilen kann und die das Wachstumsverhalten bei der Rubinzucht erklärt.

4. Mit Hilfe des periodischen Wachstumsverhaltens und seinen Veränderungen in verschiedenen Temperaturverteilungen im Phasenumwandlungsgebiet einer Verneuil-Anlage können das Entstehen und die Veränderungen von Inhomogenitäten in den Rubinkristallen erklärt werden.
5. Die Schmelzfilmdicke bei der Rubinsynthese nach Verneuil beträgt $125\mu \pm 20\mu$ und ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von den Züchtungsbedingungen. Man kann deshalb annehmen, daß die Schmelzfilmdicke der maximalen Höhe der Flüssigkeitsschicht entspricht, die auf Grund der Oberflächenspannung der Schmelze, gestört durch den Regen aus Schmelztröpfchen, auf der Kappe der Rubinbirne möglich ist. Die Schmelzfilmdicke auf dem Rubin kann deshalb als züchtungstechnische Konstante und charakteristisches Merkmal des Verneuilverfahrens betrachtet werden.
6. Die Schmelzfilmdicke von $125 \pm 20\mu$ ermöglicht ein unbehindertes Kristallwachstum. Die Anwachsstreifen im Rubin dokumentieren das periodische Wachstumsverhalten des Kristalles. Sie sind die im Rubinkristall 'eingeschriebenen' Folgen, die durch die periodisch sich ändernde Kristallisationsgeschwindigkeit verursacht werden und entstehen nicht dadurch, daß der Schmelzfilm zuerst unterkühlt wird und dann plötzlich kristallisiert. Allerdings kann das gleichmäßige periodische Wachsen des Kristalles durch Schwankungen der Züchtungsparameter wegen der geringen Schmelzfilmdicke sehr leicht gestört werden. Die gleichmäßige Breite der Anwachsstreifen kann deshalb als Kriterium benutzt werden, um die Stabilität der Züchtungsbedingungen zu beurteilen.

7. Zur Verbesserung der Homogenität der Kristalle ist es notwendig, einen Afterheater als Ziehofen zu verwenden. Mit einem Afterheater werden die periodisch sich ändernden Inhomogenitäten im Rubinkristall vermindert, wenn die übrigen Züchtungsparameter sehr genau und konstant eingestellt werden können. Ist dies nicht möglich (z.B. diskontinuierliche Pulverzufuhr), kann im Afterheater nicht die maximale Temperatur eingestellt werden, da durch die steigende Empfindlichkeit des Wachstumsverhaltens gegenüber Veränderungen der Züchtungsparameter die Kristallzucht nicht mehr geregelt werden kann.
8. Die Inhomogenitäten der Wachstumsform bei Verneuil-Rubinen (Dickeschwankungen der Rubinbirne) werden durch Schwankungen der Züchtungsparameter (Pulverzufuhr, Knallgasflamme, Ziehgeschwindigkeit) verursacht, die wegen der konstanten Schmelzfilmdicke als Veränderungen des Querschnittes der Rubinbirne 'aufgeschrieben' werden. Die gleichmäßige Dicke der Rubinbirnen kann deshalb ebenso wie die gleichmäßige Breite der Anwachsstreifen in den Rubinen als Kennzeichen für eine gute Stabilität der Züchtungsbedingungen angesehen werden.

- 15 PETROV, D.A. u. KOLACHEV, B.A.
Growth of Crystals, 1, 126 (1959)
Eds: A.V. SHUBNIKOV u. N.N. SHEFTAL,
Consult. Bureau, Inc, New York 1959
- 16 NEUMANN, F. Vorlesungen 1860, siehe:
RIEMANN-WEBER, Die part. Diff.-Gl. d.
math. Phys. ed.5, 2, 121 (1912)
- 17 JAWORSKI, B.M. u. DETIAF, A.A.
Physik griffbereit, S.248
Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1972
- 18 ERNST, C.P. Diplomarbeit, München 1969
- 19 TAUTZ, H. Wärmeleitung und Temperatúrausgleich
Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971
- 20 GAYDON, A.G. u. WOLFHARD, H.L.
Flames, their Structure, Radiation and
Temperature, The Macmillan Company,
New York 1960, 2nd rev. ed.
- 21 REED, T.B. Crystal Growth, Proc. of the Int. Conf.
on Crystal Growth, Boston 1966, S.39
- 22 DUEKER, G.W., KELLINGTON, C.M., KATZMANN, M. u.
ATWOOD, J.G.
Appl. Opt. 4, 109 (1965)
- 23 RUTTER, J.W. u. CHALMERS, B.
Can. J. Phys. 31, 15 (1953)
- 24 TILLER, W.A., JACKSON, K.A., RUTTER, J.W. u.
CHALMERS, B.
Acta Met. 1, 428 (1953)
- 25 HURLE, D.T.J. Sol. State Electr. 3, 37 (1961)
- 26 MILISSA, H. Elektronenstrahl Mikroanalyse,
Hdb. d. mikrochem. Meth. IV,
Springer, Wien 1966

- 27 BIRKS, L.S. Electron Probe Microanalysis,
 Interscience Publ. New York 1963
- 28 MC KINLEY, T.D. The Electron Microprobe, Tagungs-
 bericht, Wiley, New York 1966
- 29 MUSATOV, M.I. u. IVANOV, A.O.
 Opt. Techn. 38, 115 (1971)
- 30 CHARVAT, F.R., SMITH, J.C. u. NESTOR, O.H.
 Crystal Growth, Proc. of the Int. Conf.
 on Crystal Growth, Boston 1966, S.45
- 31 KUO, V.H.S. u. WILCOX, W.R.
 J. Crystal Growth, 12, 191 (1972)
- 32 O'HARA, S. J. Crystal Growth, 2, 145 (1968)
- 33 CARRUTHERS, J.R. u. NASSAU, K.
 J. Appl. Phys. 39, 5205 (1968)
- 34 NESTOR, O.H. Czochralski Ruby,
 Annual Summary Report,
 Union Carbide Corp. Indianapolis,
 Indiana, AD 443 460, July 8, 1964
- 35 CAMPBELL, I.E. u. SHERWOOD, E.M.
 High-Temperature Materials and
 Technology, Wiley, New York 1967
- 36 CARSLAW, H.S. u. JAEGER, J.C.
 Conduction of Heat in Solids,
 Oxford University Press 1959,
 Amen House, London E.C.4

ABBILDUNGEN UND TABELLEN

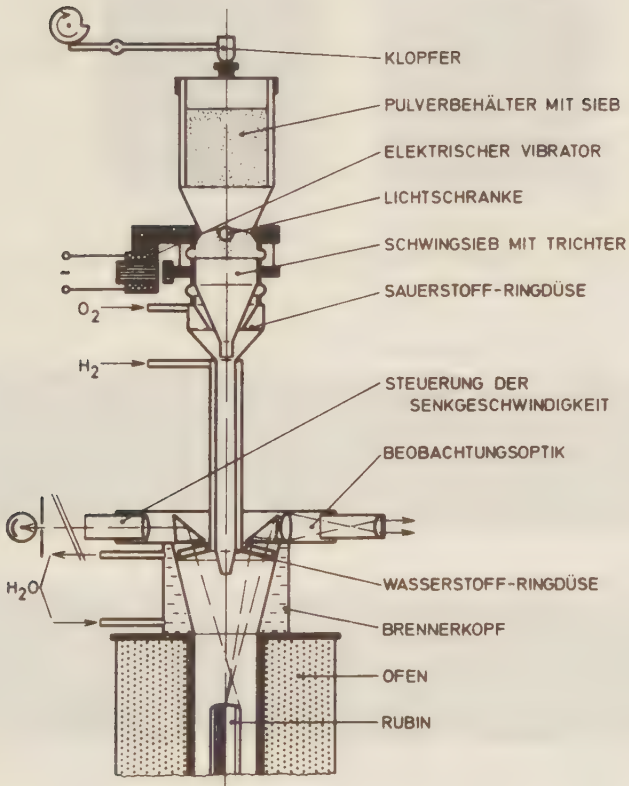
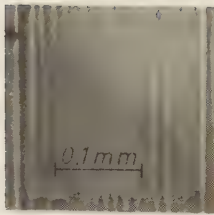
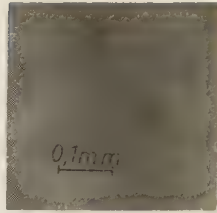


Abb. 1 Schematischer Aufbau der Verneuil-Anlage



Schmuck-Rubin



Laser-Rubin

Abb. 2 Anwachsstreifen in Rubinen



b)

Abb. 3 Versetzungen in Rubinen

a) ungeschliffene Rubin-Birne, 15 cm lang

b) geschliffener Laser-Rubin, 8 cm lang

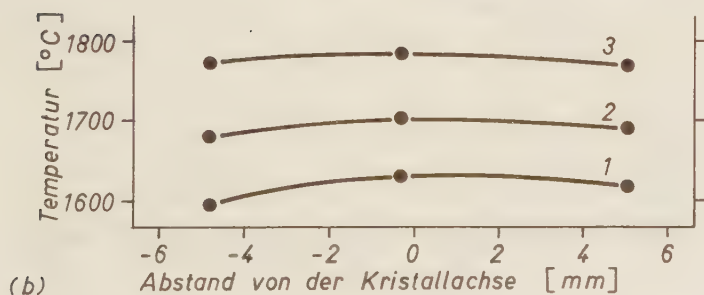
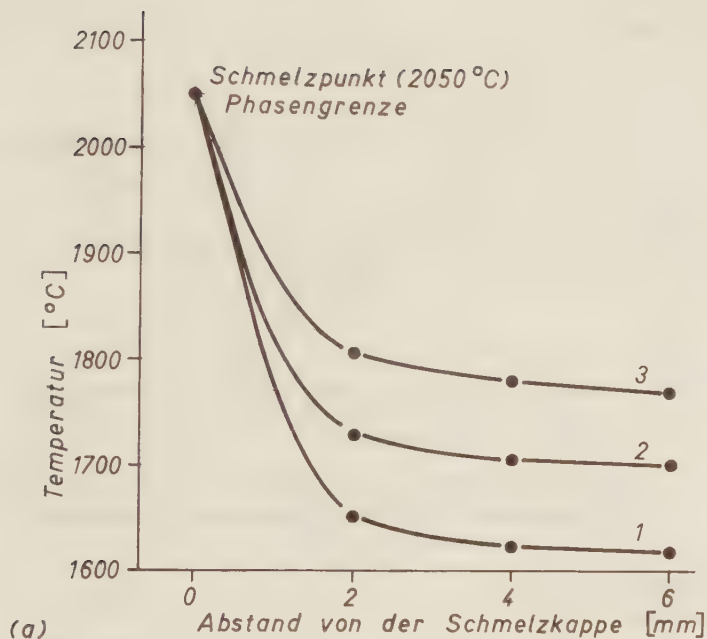


Abb. 4 Temperaturprofile in wachsenden Rubin-Kristallen in axialer (a) und radialer (b) Richtung
 1: ohne Heizen des Afterheaters
 2: mittlere Temperatur im Afterheater
 3: maximale Temperatur im Afterheater
 aus: SHIROKI, K. Jap. J. Appl. Phys. 8, 1082 (1969)

Wärmeleitfähigkeit

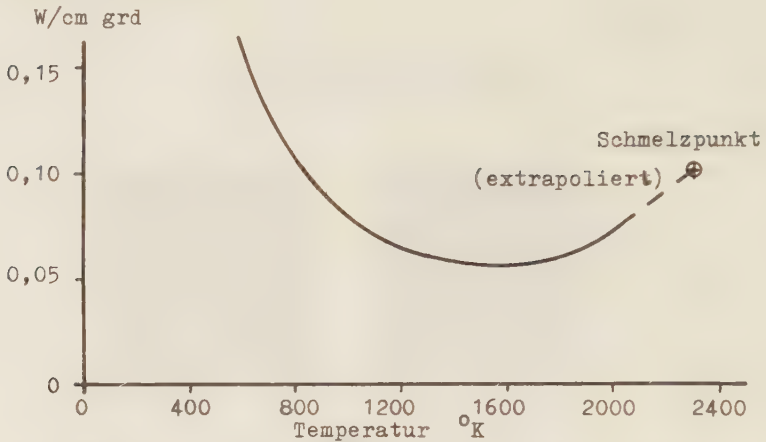


Abb.5 Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid als Funktion der Temperatur (nach High-Temperature Materials and Technology, ed. I.E.Campbell a. E.M.Sherwood)
spez. Wärmekapazität

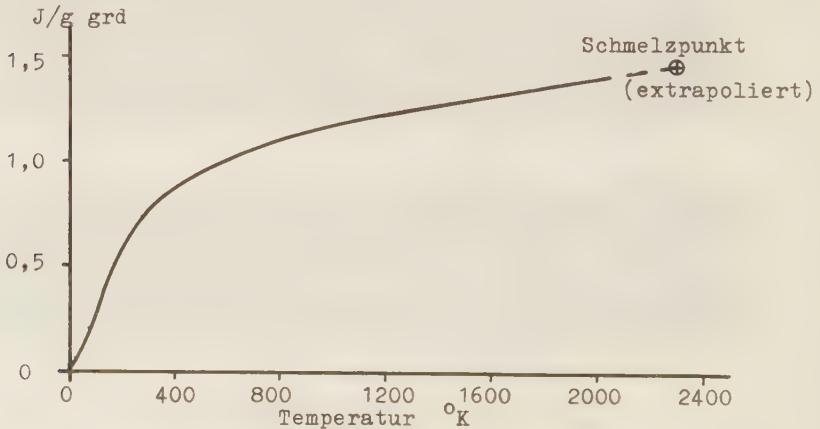


Abb.6 Spezifische Wärmekapazität c_p von Aluminiumoxid als Funktion der Temperatur (nach Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials. New York: Pergamon Press 1961)

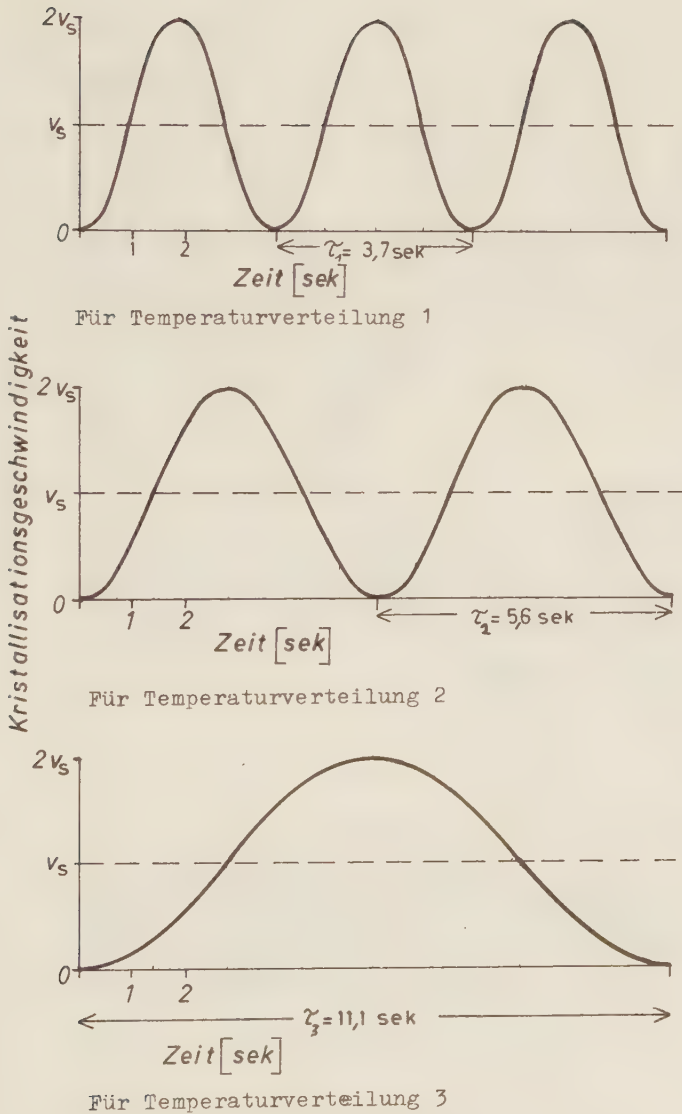


Abb. 7 Zeitabhängiges Verhalten der Kristallisationsgeschwindigkeit für die Temperaturverteilungen der Abbildung 4

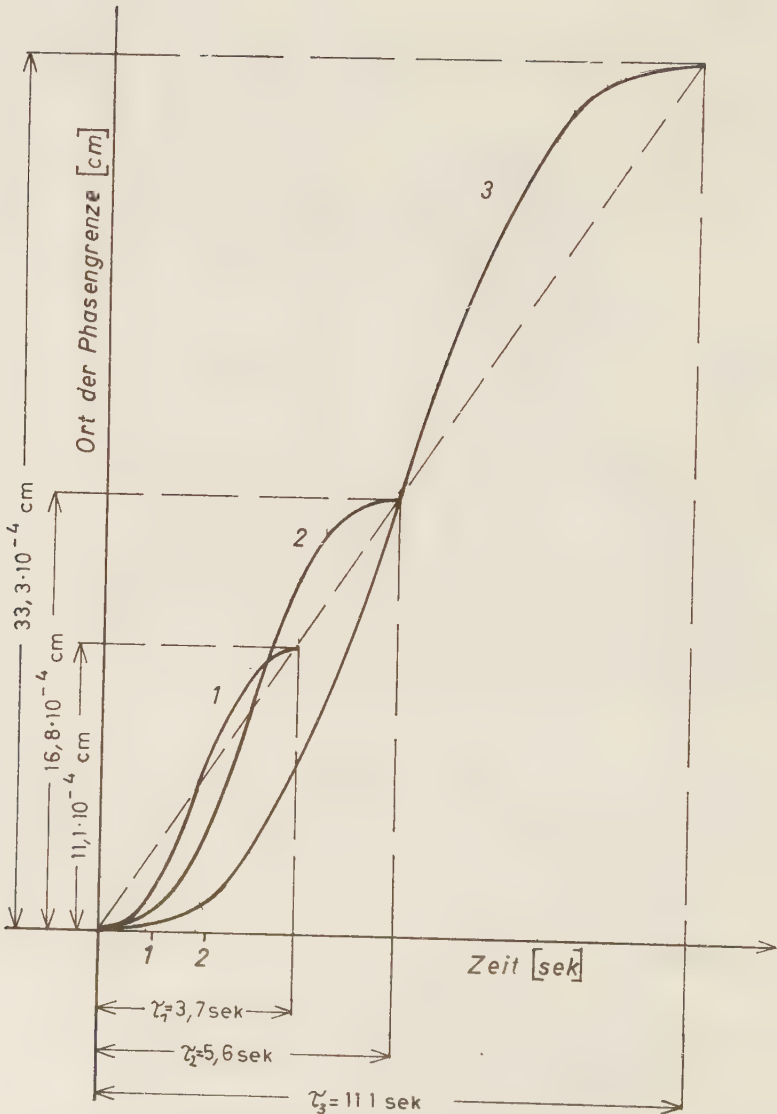


Abb. 8 Wanderung der Phasengrenze im Kristall während einer Wachstumsperiode für die Temperaturverteilungen der Abbildung 4 .

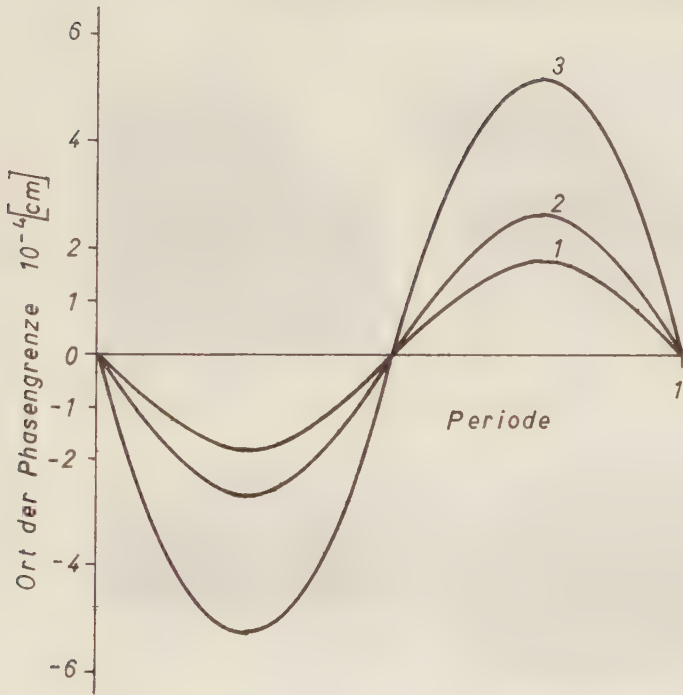


Abb. 9 Wanderung der Phasengrenze im Temperaturfeld während einer Wachstumsperiode für die Temperaturverteilungen der Abbildung 4 .

BILDBEISPIELE DER MARKIERTEN SCHMELZFILME



Abb.10 mit Titan

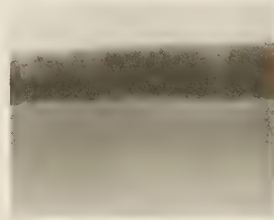


Abb.11 mit Kobalt



Abb.12 mit CoCO_3

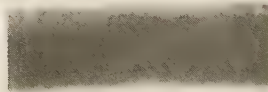


Abb.13 mit Nickel

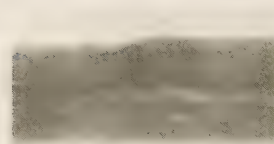


Abb.14 mit NiO

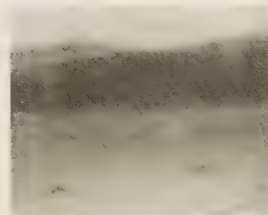


Abb.15 mit Wolfram



Mitte des
Schmelzfilms



Rand des Schmelzfilms

Abb.16 mit Molybdän



Rand des Schmelzfilms



Mitte des
Schmelzfilms

Abb.17 mit Iridium



Abb.18 mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

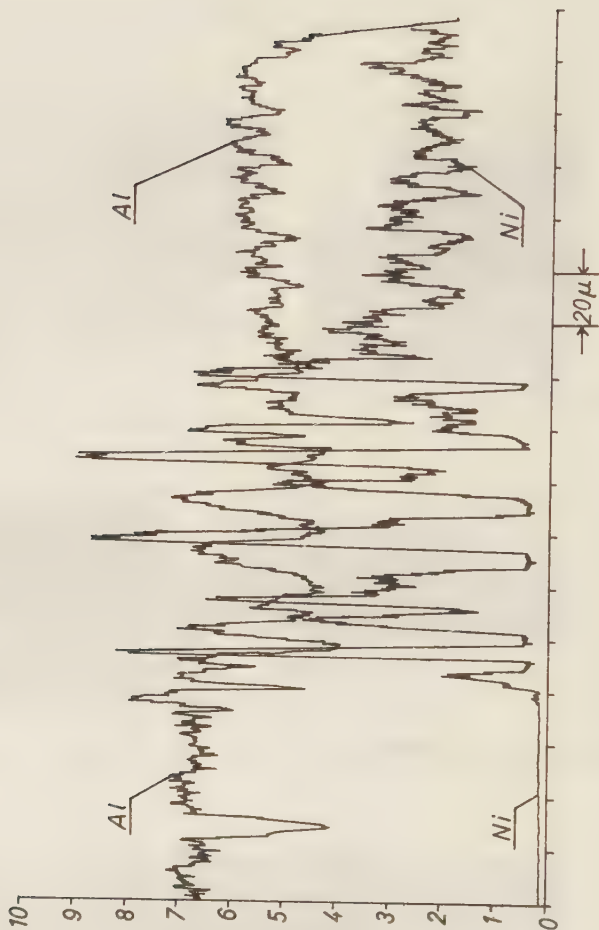


Abb. 19 Übersichtsspektrum der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Probe: 144/62 Ni		Oper. Lingg		Datum: 31. 7. 1974	
Spektrometer:			Schreiber:		
	links	rechts	Stoff	Vollausschl.	Zeitk.T
Stoff	Ni	Al	Ni	$3 \cdot 10^3$ cps	0,3 sek
Kristall	Quarz	Glimmer	Al	10^3 cps	3 sek
2 θ	28° 27'	49° 33'	$J_a = 3 \cdot 10^{-7}$ A $U_B = 20$ kV		
U _z	1,64 kV	1,7 kV			
gain	*2	*4			
base level	25 V	10 V			
Probenvorschub: 20 μ /min			Papiervorschub: 20 mm/min		
FL Festkörperchemie, 8000 München 8, Anzingerstraße: 1					

TABELLE I. Die Schmelzfilmdicken der Proben

Nr.	Proben-Nr.	Markierungs- substanz	Schmelzfilm- dicke in μ
1.	113/46 II	Titan	122
2.	114/23 III	Titan	120
3.	146/63 II	Kobalt	125
4.	147/39 III	Kobalt	125
5.	150/65 II	CoCO ₃	120
6.	152/66 II	CoCO ₃	122
7.	153/42 III	CoCO ₃	130
8.	154/43 III	CoCO ₃	125
9.	142/61 II	Nickel	125
10.	143/37 III	Nickel	120
11.	145/38 III	Nickel	122
12.	134/57 II	NiO	125
13.	135/33 III	NiO	120
14.	136/58 II	NiO	122
15.	95/39 II	Molybdän	122
16.	96/16 III	Molybdän	130
17.	98/40 II	Molybdän	122
18.	99/17 III	Molybdän	128
19.	80/33 II	Wolfram	122
20.	83/34 II	Wolfram	122
21.	86/35 II	Wolfram	135
22.	87/12 III	Wolfram	122
23.	88/36 II	Wolfram	120
24.	89/13 III	Wolfram	130
25.	91/14 III	Wolfram	135
26.	94/15 III	Wolfram	122
27.	125/52 II	Th(NO ₃) ₄	125
28.	126/29 III	Th(NO ₃) ₄	140
29.	106/43 II	Iridium	122
30.	107/20 III	Iridium	125
31.	109/21 III	Iridium	130
32.	111/45 II	Iridium	128

TABELLE II. Elektronenstrahl-Mikroanalyse
(Kontrollmessungen ohne Zählratenkorrektur)

Abstand des Meßpunktes vom Rand der Schmelzkappe x [μ]	Anodenstrom J _a 10 ⁻⁷ A	Zählrate des Markierungs- elementes M C _M /100 sek	Zählrate des Aluminiums C _{Al} /100 sek
Al-Standard	2,42	806	265 386
Co-Standard	2,04	757 624	1 294
<u>146/63 II: Co</u>			
10	2,35	1 195	80 385
20	2,35	1 318	79 891
25	2,25	91 440	55 876
35	2,34	1 438	79 659
50	2,34	1 317	79 453
100	2,34	1 400	79 400
125	2,04	61 908	14 150
um 250 parallel zur Schmelzkappe verschoben			
60	2,24	95 368	54 299
125	2,24	110 519	44 194
bis zur Mitte der Probe	2,30	733	78 052
<u>150/65 II: CoCO₃</u>			
35	2,35	8 719	72 920
75	2,20	73 408	52 884
95	2,20	57 304	62 723
125	2,16	93 512	50 854
bis zur Mitte der Probe	2,32	724	75 629
Co-Standard	1,96	675 377	1 195
Al-Standard	2,32	737	252 230.

TABELLE II. Elektronenstrahl-Mikroanalyse
(Fortsetzung)

$x [\mu]$	$J_a \cdot 10^{-7} \text{ A}$	$C_M/100 \text{ sek}$	$C_{Al}/100 \text{ sek}$
Ni-Standard	1,90	681 771	1 722
<u>135/33 II: NiO</u>			
15	1,93	52 032	56 102
20	1,98	39 580	58 453
30	1,93	43 751	56 790
50	1,95	31 603	58 850
100	2,03	3 257	70 380
bis zur Mitte der Probe	2,00	800	68 994
Ni-Standard	1,94	698 139	1 824
Al-Standard	2,31	785	249 288

LEBENS LAUF

Am 1. Dezember 1941 wurde ich als Sohn des Forstmannes Carl-Robert Ernst und seiner Ehefrau Margarete in Liebstadt, Krs. Leslau/Wartheland, geboren. Nach der Vertreibung aus Buchengrund/Schlesien lebte ich mit meiner Mutter in Egelu/Magdeburg. Im September 1955 zogen wir zunächst nach Murnau/Obb. und im gleichen Monat weiter nach Amberg/Opf. Vom August 1956 bis Mai 1970 lebte ich mit meiner Mutter in Kempten/Allgäu. Am 9. Mai 1970 heiratete ich Gabriele Mayer und wohne seitdem in München, wo auch meine beiden Töchter geboren wurden.

Bildungs- und Berufsweg:

Von Sept.1948 bis Sept.1955 Besuch der Grundschule in Egelu.
Im Sept.1955 Eintritt in die 3. Klasse der Oberrealschule in Murnau/Obb.

Von Ende Sept.1955 bis Juli 1956 Besuch der Oberrealschule in Amberg/Opf.

Von Sept.1956 bis Juli 1962 Besuch der Oberrealschule in Kempten/Allgäu.

Im Juni 1962 Reifeprüfung an der Oberrealschule Kempten.

Vom W.S.1962/63 bis S.S.1969 Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Von 1966 bis 1969 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. J. Brandmüller ('Untersuchung an Rubinkristallen hinsichtlich ihrer Verwendung als Laserkristalle').

Im Juni 1969 Diplom-Hauptprüfung an der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Von August 1969 bis Juli 1973 wissenschaftlicher Angestellter im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching/München.

Von August 1973 bis Sept.1974 Doktorand im gleichen Institut, wo ich unter Leitung von Prof. Dr. J. Brandmüller den Hauptteil der Experimente zur vorliegenden Arbeit durchgeführt habe.

Mein Dank gebührt an dieser Stelle:

Herrn J. Brandmüller für die Betreuung und die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Herrn W. Seifert für die Anregung dieser Arbeit und für Diskussionen und Hinweise.

Herrn K.H. Schmitter, Direktor der Abteilung Technologie im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching, für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Den Herren J. Nickl und Lingg, Forschungslaboratorium für Festkörperchemie des Institutes für anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, für die Durchführung der Elektronenstrahl-Mikroanalysen.

Den Herren H. Weichselgartner, R. Lang, H. Brinkschulte und H. Baumhacker, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching, für die Unterstützung, Diskussionen und Hinweise.

Den Labormechanikern der Laser-Gruppe der Abteilung Technologie und den Mechanikern der zentralen Werkstätten im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching für die Ausführung der mechanischen Arbeiten.

Den Glasbläsern der glastechnischen Werkstatt im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching für die Hilfe bei den Züchtungsexperimenten.

Dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching und der Ludwig-Maximilians-Universität München für die finanzielle und technische Unterstützung.

